

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI KERAMIK Na-β"-Al₂O₃ BERBASIS 86% Al₂O₃ – 14% Na₂O DENGAN PENAMBAHAN MgO

Ramlan dan Akmal Johan

Abstrak : Telah dilakukan pembuatan keramik Na-β"-Al₂O₃ yang dimanfaatkan sebagai elektrolit padat pada baterai kering Sodium Sulfur. Pembuatan keramik Na-β"-Al₂O₃ dilakukan melalui reaksi padatan (solid reaction), pembuatan pelet/sampel dan pemanasan (sintering). Paduan bahan baku Na₂O-Al₂O₃ dilakukan sesuai dengan diagram fasa sistem Na₂O-Al₂O₃ De Vries dan Roth dengan penambahan MgO (0%, 2%, dan 4% berat). Pembuatan pelet dilakukan dengan metode cetak kering (dry pressing) dengan kuat tekan ±40.000 kPa. Proses pemanasan pada suhu pemanasan 1150°C selama 6 jam. Untuk mengetahui pengaruh MgO terhadap fasa yang terbentuk dan sifat bahan yang dibuat maka dilakukan karakterisasi yang meliputi analisa XRD, konduktivitas ion, densitas dan porositas. Dari hasil analisa XRD diketahui bahwa pembuatan keramik Na-β"-Al₂O₃ telah berhasil dilakukan. Penambahan MgO hampir tidak mempengaruhi fasa yang terbentuk, karena semua komposisi dominan membentuk fasa Na-β"-Al₂O₃. Konduktivitas ion yang diuji pada suhu ruang untuk sampel A (0% MgO) sebesar 4,43x10⁻⁷ (Ohm.cm)⁻¹, sampel B (2% MgO) sebesar 1,32x10⁻⁶ (Ohm.cm)⁻¹, dan 2,69x10⁻⁶ (Ohm.cm)⁻¹ untuk sampel C (4% MgO). Sampel A, B, dan C masing-masing memiliki densitas 1,54 gr/cm³; 1,56 gr/cm³; dan 1,63 gr/cm³ dengan porositas 53,85%; 53,51% dan 51,94%.

Kata kunci : Elektrolit Padat, Suhu Pemanasan, Penambahan MgO.

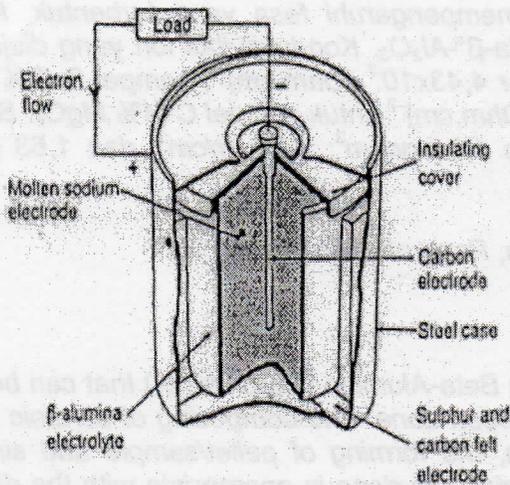
Abstract : The composing of ceramics Natrium Beta-Alumina (Na-β"-Al₂O₃) that can be used as a solid electrolyte to sodium sulfur cell has been done. The composing of ceramic Na-β"-Al₂O₃ was done through matter solid reaction, the forming of pellet/sample and sintering process. The fusion of Na-β"-Al₂O₃ basic material was done in appropriate with the diagram phase system Na-β"-Al₂O₃ by De Vries and Roth with additive MgO (0%, 2%, and 4% weight). The forming of pellets was done through dry pressing method with pressing power ±40,000 kPa. The sintering process was done at temperature 1150°C during 6 hours. To understand the effects of MgO to phase that formed, and the characteristic material of Na-β"-Al₂O₃ composed so it was done the characterization covered XRD analysis, conductivity of ion, density, and porosity. From the result of XRD analysis, showed that ceramics Na-β"-Al₂O₃ had been successfully done. The additive MgO nearly does not effects the phase formed, because all compositions dominantly compose Na-β"-Al₂O₃ phase. The conductivity of ion tested at in room temperature in amount of 4.43x10⁻⁷ (Ohm.cm)⁻¹ for sampla A (0% MgO), 1.32x10⁻⁶ (Ohm.cm)⁻¹ for sample B (2% MgO), and 2.69x10⁻⁶ (Ohm.cm)⁻¹ and for sample C (4% MgO). Samples A, B, and C have density 1.54 gr/cm³; 1.56 gr/cm³; and 1.63 gr/cm³ with porosity 53.85%; 53.51% and 51.94%.

Key words : Solid Electrolyte, Sintering Temperature, Additive MgO

PENDAHULUAN

Perkembangan di bidang riset keramik tahun 1960-an sejak ditemukannya fasa baru β-Al₂O₃ yang terbuat dari gabungan sebagai bahan elektrolit padat berawal pada Na₂O dan Al₂O₃. Dua fasa yang baru yang

sangat menarik dan menjadi perhatian adalah β ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) dan β' ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), dengan sifat elektrolitnya yang baik dan stabil (Kuo et.al., 1995). Dengan variasi bahan Al_2O_3 dan Na_2O , dapat membentuk bahan keramik $\text{Na}-\beta'-\text{Al}_2\text{O}_3$ yang dapat diaplikasikan sebagai elektrolit padat pada sebuah baterai yang dikenal dengan *sodium sulfur cell*. Bentuk elektrolit padat berupa tabung dengan salah satu ujung tertutup yang kemudian diisi natrium sebagai anoda, katoda berupa *natrium sulfur*.

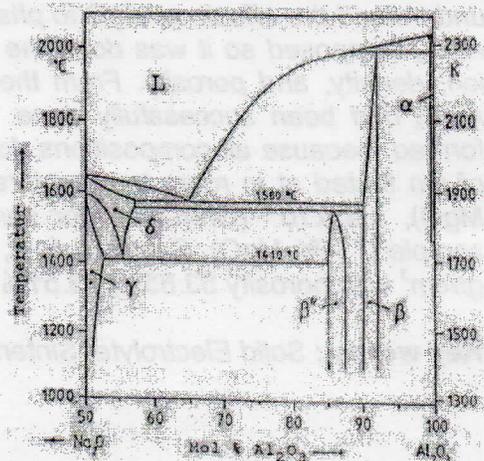


Gambar 1. Model baterai padat NAS (Tachibana, 2002 ; Schimmoller, 2002)

Kinerja baterai NAS seperti Gambar 1, 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 (tanpa gas buangan, getaran, derau) (Lawrence P. Cook, 1990 ; Moulson, et.al., 1990). Dari kemampuan ini

memberikan harapan akan diperolehnya suatu sistem pelayanan energi listrik yang lebih baik di masa yang akan datang.

Proses perlakuan panas (termal) yang diungkapkan melalui suhu pemanasan (sintering) dan homogenisasi memegang peranan penting dalam pembuatan keramik alumina (Al_2O_3) yang membutuhkan suhu tinggi sekitar $\pm(1700-1800)^\circ\text{C}$ (Reynen P., 1997) khususnya keramik $\text{Na}-\beta'-\text{Al}_2\text{O}_3$. Akan tetapi berdasarkan diagram fasa *De Vries* dan *Roth* seperti ditunjukkan pada Gambar 2, berada pada suhu diatas $\pm 1100^\circ\text{C}$ dengan paduan bahan baku $\text{Na}-\beta'-\text{Al}_2\text{O}_3$ pada suhu pemanasan 1150°C yang disertai dengan penambahan MgO . Sebagai aditif dapat menurunkan suhu pemanasan, sehingga dapat meningkatkan proses pemanasan tetapi tetap dapat menghasilkan mutu bahan yang baik. Untuk mengetahui apakah penambahan MgO tersebut dapat mem-pengaruhi fasa yang terbentuk dan sifat bahan yang dibuat oleh sebab itu dilakukan analisa XRD dan karakterisasi yang meliputi sifat listrik dan sifat fisis bahan.



Gambar 2. Diagram fasa sistem $\text{Na}-\beta'-\text{Al}_2\text{O}_3$ *De Vries* dan *Roth* (Kim S.K., 1993)

Selain untuk menurunkan suhu pemanasan, penambahan MgO juga dapat membantu dalam proses densifikasi. Dimana menurut penelitian Weber, Venero dan Le Cars dkk disimpulkan bahwa proses pemanasan untuk keramik β -Alumina serta β '-Alumina tanpa MgO hingga mencapai densifikasi yang sempurna diperlukan suhu yang sangat tinggi sekitar 1600°C-1800°C., Jika sintering melalui sistem Na₂O-MgO-Al₂O₃ dapat diperoleh keramik β '-Alumina yang padat (mencapai >99%) pada suhu 1600°C (Alden M., 1986). Peranan dari aditif MgO dapat mencegah terjadinya diskontinyu terhentinya pertumbuhan butiran dalam proses sintering (Montanaro, et.al., 1997).

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

Penentuan Komposisi Bahan

Komposisi bahan yang digunakan adalah dengan mengacu pada diagram fasa Al₂O₃ - Na₂O De Vries dan Roth (Gambar 2), yaitu 86% mol Al₂O₃ dan 14% mol Na₂O dengan variasi penambahan MgO 0%, 2% dan 4% berat. Penambahan bahan aditif MgO dilakukan terhadap berat oksida campuran bahan baku yang digunakan yaitu α -Al₂O₃ - Na₂CO₃. Proses pencampuran

bahan dengan menggunakan *Magnetic Stierrer* selama ± 4 jam, dalam media acetone, yang diikuti dengan proses pengeringan, penggerusan, dan pengayakan 200 mesh. Untuk proses pencetakan menggunakan *hidroulic prees* dengan kuat tekan ± 40.000 kPa. Proses pemanasan pada suhu 1150°C dengan waktu penahanan selama 6 jam. Selanjutnya dilakukan analisa XRD untuk mengetahui apakah pembuatan bahan keramik Na- β '-Al₂O₃ yang diinginkan telah tercapai dan pengaruh penambahan MgO terhadap fasa yang terbentuk, sedangkan karakterisasi sampel untuk mengetahui sifat bahan yang membedakannya dengan bahan lain adalah konduktivitas ion, densitas dan porositas.

Karakterisasi Bahan

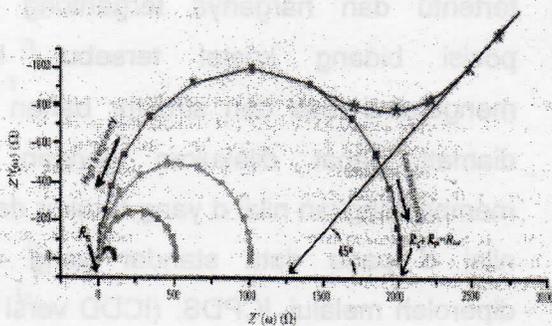
• Analisa XRD

Setiap bahan yang diidentifikasi mempunyai nilai jarak antar bidang (d) tertentu dan harganya tergantung pada posisi bidang kristal tersebut. Untuk mengetahui fasa dan struktur bahan yang diamati dapat dilakukan dengan cara membandingkan nilai d yang terukur dengan nilai d pada data standar yang dapat diperoleh melalui JCPDS. (ICDD versi 1.30, 1997)

• Konduktivitas Ion

Pengujian konduktivitas ion 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. Adapun prosedur pengujiannya adalah sebagai berikut: sampel berbentuk pelet terlebih dahulu kita ukur tebal sampel (l) dan luas penampang sampel (A). Sampel uji dijepit pada alat uji (*sample holder*) yaitu berbentuk lempengan konduktor. Selanjutnya atur rentang frekuensi yang digunakan pada pengujian, jumlah data keluaran yang diinginkan kemudian start dan mulai pengujian. Dalam hal ini frekuensi yang digunakan adalah 10 Hz sampai 200 kHz, sedangkan beda potensial yang telah diset adalah 10 mV. Alat solartron 1260 akan menghasilkan data-data dari hasil respon bahan terhadap rentang frekuensi yang diberikan sebelumnya berupa nilai impedansi real (Z') dan impedansi imajiner (Z''). Jika diplot antara Z' (pada sumbu x) dengan Z'' (pada sumbu y), maka akan dihasilkan kurva *Nyquist* seperti Gambar 3.



Gambar 3. Kurva *Nyquist* dengan menunjukkan adanya impedansi *Walburg* (http://www.solid-energy.com/funktionsweise_eng.html : 2002)

Menentukan harga impedansi (R_{ion}) dari kurva *Nyquist* ini dengan melakukan ekstrapolasi berupa garis setengah lingkaran

dengan asumsi $Z''=0$ sehingga $R=Z$. Dengan menggunakan hubungan antara tebal sampel (l) dan luas penampang sampel (A) serta hambatan/ resistivitas (R), maka dapat ditentukan nilai konduktivitas (σ) dengan menggunakan persamaan (1),

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

• **Nilai Densitas dan Porositas**

Densitas dan porositas dari sampel uji yang telah dipanaskan, selanjutnya diukur dengan menggunakan prinsip *Archimedes* dengan prosedur pengujian yang digunakan adalah berdasarkan standard ASTM C20-92 (Anomious, 1992), yaitu dengan merebus sampel pada suhu 100°C selama 2 jam dalam gelas Beaker, kemudian dibiarkan dingin dalam air selama ± 12 jam., Selanjutnya dihitung massa kawat penggantung dalam air (M_k) dan massa (sampel+kawat penggantung) dalam air (M_g), kemudian timbang massa tali penggantung dalam air (M_t). Massa basah sampel (M_b) dapat diketahui setelah sampel dilap terlebih dahulu dengan kain halus. Kemudian sampel dikeringkan dalam oven pengering pada suhu 110°C sampai massa sampel konstan (benar-benar kering) dan diketahui massa kering sampel (M_k). Dengan mengetahui data-data tersebut maka dapat dihitung densitas (ρ_b) dan porositas (ϕ) bahan dengan menggunakan persamaan (2) dan (3) berikut.

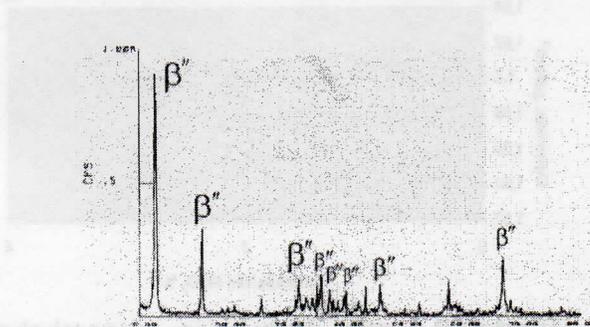
$$\rho_b = \frac{M_k}{M_b - (M_g - M_t)} \times \rho_{air} \dots\dots\dots (2)$$

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

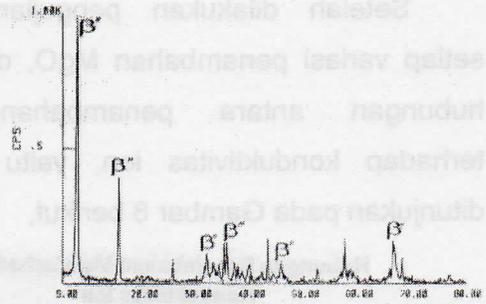
HASIL DAN PEMBAHASAN

• Analisa XRD

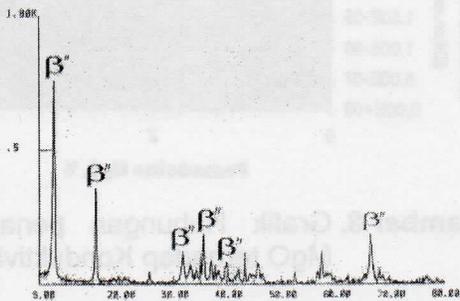
Dengan membandingkan nilai d yang diperoleh dengan nilai d pada data standar, maka diperoleh bahwa telah terbentuk fasa Na-β"-Al₂O₃, dimana setiap hasil XRD diperoleh jarak antar bidang dalam kristal yang sama untuk setiap variasi penambahan MgO yaitu 11,354Å dengan puncak difraksi pada sudut 2θ=7,780°. Sedangkan pada puncak difraksi lain pada sudut 2θ=15,620° dengan jarak antar bidang dalam kristal (d) cenderung sama yaitu 5,66 Å. Ini berarti menunjukkan bahwa bahan keramik Na-β"-Al₂O₃ telah berhasil dibuat dengan paduan 86% Al₂O₃-14% Na₂O dengan variasi penambahan MgO (0%, 2%, dan 4% berat) pada suhu 1150°C selama 6 jam. Dari nilai d yang relatif sama untuk setiap variasi penambahan MgO menunjukkan bahwa dominan telah membentuk fasa Na-β"-Al₂O₃ untuk setiap penambahan MgO karena semua komposisi dominan membentuk fasa Na-β"-Al₂O₃, seperti ditunjukkan pada Gambar 4 hingga Gambar 5 berikut,



Gambar 4. Pola XRD dari Na-β"-Al₂O₃ untuk penambahan 0% MgO



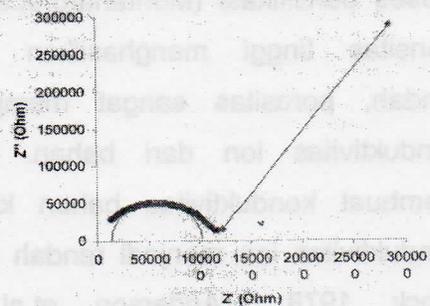
Gambar 5. Pola XRD dari Na-β"-Al₂O₃ untuk penambahan 2% MgO



Gambar 6. Pola XRD dari Na-β"-Al₂O₃ untuk penambahan 4% MgO

• Konduktivitas Ion

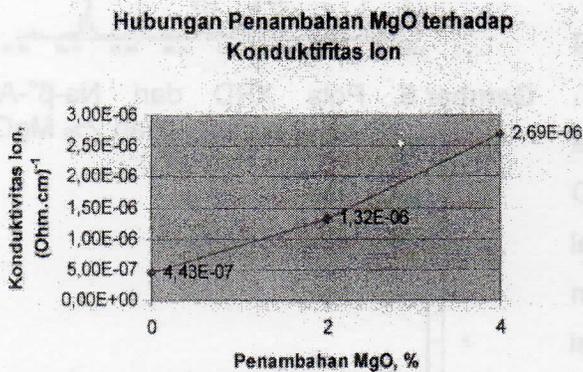
Pada Gambar 7 berikut merupakan salah satu grafik konduktivitas ion setelah dilakukan ekstrapolasi setengah lingkaran



Gambar 7. Grafik hasil pengujian konduktivitas ion Na-β"-Al₂O₃ untuk penambahan 4% MgO

Grafik yang terlihat pada Gambar 7 tersebut menunjukkan gejala Warburg yang diharapkan bagi bahan elektrolit sudah nampak pada ujung grafik sebagai gejala gerakan ion dari sampel, sehingga dapat digunakan sebagai bahan elektrolit padat.

Setelah dilakukan pengujian untuk setiap variasi penambahan MgO, diperoleh hubungan antara penambahan MgO terhadap konduktivitas ion, yaitu seperti ditunjukkan pada Gambar 8 berikut,



Gambar 8. Grafik Hubungan penambahan MgO terhadap Konduktivitas ion

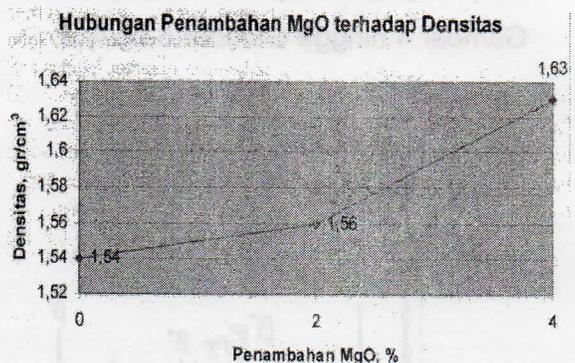
Seiring dengan penambahan MgO, maka konduktivitas ion akan semakin meningkat, sebagai mana yang diketahui bahwa MgO dapat membantu meningkatkan proses sintering dan mencegah terhentinya pertumbuhan butiran, serta membantu proses densifikasi (Montanaro, et.al., 1997). Densitas tinggi menghasilkan porositas rendah, porositas sangat mempengaruhi konduktivitas ion dari bahan. Porositas membuat konduktivitas bahan khususnya konduktivitas ion menjadi rendah (Cullity & Stock, 1978 : Anderson, et.al., 1990). Karena nilai konduktivitas besar untuk bahan yang mempunyai porositas kecil, artinya dengan pori-pori yang semakin kecil maka konduktivitas ion akan semakin besar. Sehingga dengan mudah ion-ion (dalam hal ini ion positif, Na⁺) bergerak untuk berpindah dalam sebuah sel baterai baik itu dari anoda ke katoda ataupun sebaliknya. Untuk itu porositas harus diusahakan sekecil mungkin.

Dengan densitas yang besar maka akan diperoleh porositas yang kecil sehingga akan meningkatkan konduktivitas ion dari bahan tersebut.

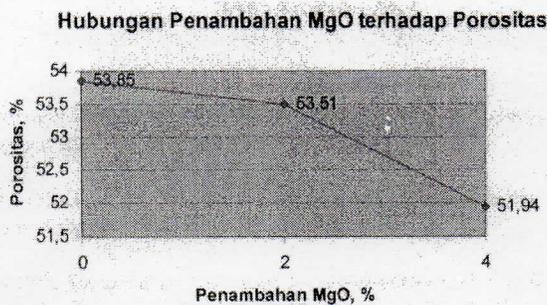
• Nilai Densitas dan Porositas

Nilai densitas sangat berhubungan dengan nilai porositas pada sampel. Nilai densitas yang didapatkan untuk porositas yang besar maka densitasnya semakin kecil, begitu juga sebaliknya porositas mengecil maka densitas akan semakin membesar.

Dari hasil nilai pengukuran densitas menunjukkan bahwa nilai densitas bertambah dengan penambahan % berat MgO. Untuk penambahan % berat MgO maka terjadi kenaikan densitas seperti terlihat pada Gambar 9. Hal ini disebabkan karena pada saat sintering terjadi proses densifikasi yang dapat menyebabkan terjadinya pepadatan partikel-partikel akibat difusi vakum dan batas butiran. Peningkatan nilai densitas berbanding terbalik dengan nilai porositas yang menurun dengan penambahan % berat MgO seperti ditunjukkan Gambar 10. Artinya semakin tinggi kerapatan bahan maka akan semakin padat bahan tersebut.



Gambar 9. Grafik Hubungan penambahan % berat MgO terhadap Densitas bahan



Gambar 10. Grafik Hubungan penambahan % berat MgO terhadap Porositas bahan

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian pembuatan elektrolit padat Na- β'' -Al₂O₃ serta pembahasan yang telah dilakukan, maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Telah berhasil dilakukan pembuatan bahan keramik Na- β'' -Al₂O₃ dengan komposisi 86% Al₂O₃-14% Na₂O disertai penambahan aditif MgO dengan variasi 0%, 2%, dan 4% berat, pada suhu sintering 1150°C selama 6 jam dominan.
2. Seiring dengan penambahan MgO maka konduktivitas ion meningkat, dimana konduktivitas ion yang dimiliki oleh sampel C yang mengandung 4% MgO yaitu $2,69 \times 10^{-6}$ (Ohm.cm)⁻¹, untuk sampel B $1,32 \times 10^{-6}$ (Ohm.cm)⁻¹, sedangkan untuk sampel A konduktivitas ionnya adalah $4,43 \times 10^{-7}$ (Ohm.cm)⁻¹.
3. Densitas bahan semakin meningkat seiring dengan penambahan aditif MgO. Nilai densitas yang terbesar adalah 1,63 gr/cm³ untuk sampel C (4% MgO), sedangkan densitas terkecil dimiliki oleh sampel A (0% MgO) sebesar 1,54 gr/cm³. Densitas bahan berbanding terbalik terhadap porositas bahan, dimana densitas akan semakin

meningkat sedangkan porositas akan semakin menurun dengan penambahan aditif MgO. Untuk hasil porositas terkecil dimiliki oleh sampel C (4% MgO) yaitu 51,95%, sedangkan porositas terbesar dimiliki oleh sampel A (0% MgO) yaitu 53,85%.

DAFTAR PUSTAKA

- Alden M., (1986), *On The Homogeneity Range of β'' -Alumina in the Na₂O-MgO-Al₂O₃ system*, Solid State Ionics, vol.20, 17-23.
- Anderson J.C., Leaver K.D., Rawlings R.D., Alexander J.M., (1990), *Materials Science*, Fourth Edition, Chapman and Hall.
- Anomious, (1992), *Standard Test Method for Apparent Porosity, Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*, ASTM C20-92.
- Cullity B.D. and Stock S.R., (1978), *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, London.
- http://www.solid-energy.com/funktionsweise_eng.html (2002).
- 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'' -Al₂O₃ Sowie Sine Anwendung als Elektrolyt in galvanischen Ketten zur Bestimmung der freien Enthalpie*, Sud-Korea.
- Kuo C.K., Xue – Huang N., Patrik S., and Nicholason, (1995), *Structure of Na and Ca- β'' -Al₂O₃ Coating on α -Al₂O₃ single-crystal platelets*, J.A.M., Cer.Soc.Vol.78 No.3, 824-826.
- Lawrence P. Cook, (1990), *Ceramics Division National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, 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.

Reynen P., (1997), *The Impact of Sintering Theory on Powder Technology*, Proceeding of the 4th, Yugoslav-German, Meeting on Material Sciences and Development, Beograd, 69-95.

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>