

Pengaruh Penambahan SiO_2 ($x=2$ dan $2,5$) pada Pembentukan Natrium Superionik Konduktor ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$) Dan Sifat Konduktifitas Ionik Baterai Elektrolit Padat

Syifa' Errahmah, Hariyati Purwaningsih S.Si, M.Si, Dan Vania Mitha Pratiwi S.T,M.T
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— Energi merupakan isu hangat yang selalu diperlukan inovasi dari tahun ke tahun. Salah satu inovasi di dalamnya adalah bidang material penyimpanan, contohnya baterai. Selama 30 tahun, aplikasi dari NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$) lebih kepada sensor gas. Pada penelitian ini, pembentukan NASICON menggunakan metode sol-gel dari NaOH, SiO_2 , H_3PO_4 dan $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. SiO_2 untuk pembentukan NASICON diekstrak dari sekam padi dengan metode *acid-leaching*. Hasil dari XRD menunjukkan bahwa silika hasil ekstraksi berbentuk amorf. Hasil FTIR ekstraksi silika menunjukkan adanya ikatan Si-O-Si pada sampel. Hasil XRD NASICON menunjukkan bahwa struktur sebelum pemanasan kedua adalah monoklinik, sedangkan setelah melalui proses kompaksi dan pemanasan kembali berstruktur rhombohedral. Hasil LCR menunjukkan bahwa Nyquist Plot dari kedua komposisi bersifat semikonduktor dengan konduktivitas tertinggi dimiliki oleh nasicon dengan komposisi penambahan SiO_2 pada $x=2$.

Kata kunci—Ekstraksi Silika, NASICON, *Solid Electrolyte, Storage Material*

I. PENDAHULUAN

BATERAI Dikenal sebagai sumber listrik yang fleksibel (tidak perlu dihubungkan ke sumbernya), sehingga dapat diaplikasikan dalam peralatan elektronik seperti ponsel. Baterai konvensional hanya sekali pakai, namun pada perkembangannya keberadaan baterai dapat diisi ulang. Teknologi yang berkembang pada ponsel ataupun barang elektronik lainnya juga menuntut kualitas termasuk dalam hal sumber daya yakni baterai itu sendiri. Hal tersebut secara tidak langsung memaksa para produsen baterai untuk melakukan inovasi terus-menerus untuk menyeimbangkan teknologi yang perkembangannya tidak dapat dibendung.

Baterai memiliki tiga komponen utama, yakni anoda, katoda, elektrolit. Elektrolit memiliki sifat sebagai penghantar

(konduktor) ion yang baik dikenal dengan dua macam, cair dan padat. Sebelum tahun 1960an, material konduktor ionik padat yang sering dikembangkan seperti A-Agi, Ca^{2+} , atau Y^{3+} disubstitusi dengan ZrO_2 . Pada perkembangannya, konduktor Na^+ ditemukan dalam bentuk B-alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Struktur B-alumina memungkinkan ion Na^+ untuk bergerak secara dua dimensi. Pada tahun 1975, Goodenough et al memperkenalkan NASICON sebagai struktur konduktor ion yang memungkinkan ion Na^+ bergerak secara tiga dimensi.

Selama tiga puluh tahun, NASICON (natrium superionik konduktor) dengan rumus molekul $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, pada awalnya dikembangkan sebagai sensor gas karena konduktivitasnya yang tinggi [1]. Selain sebagai sensor, NASICON juga digunakan sebagai baterai berbasis Na^+ yang memiliki kualifikasi konduksi ionik seperti seperti β -alumina dan *Cubic Stabilized Zirconium* [1].

Material NASICON mempunyai struktur kristal rhombohedral, monoklinik, triklinik, orthorombik, dan corundum-like disebabkan perbedaan komposisi dan temperatur sintering [3]. Konduktivitas optimum dari NASICON berada pada komposisi $1,8 \leq x \leq 2,2$ dengan struktur monoklinik [2]. Beberapa peneliti melakukan investigasi pengaruh perbedaan komposisi terhadap struktur dan sifat elektrik. [1] melakukan investigasi tersebut dengan variasi $x=0,1; 1; \text{ dan } 2,05$. Hasil riset tersebut menunjukkan bahwa pada komposisi $x=2,05$ diperoleh konduktivitas NASICON yang paling tinggi. Goodenough (1975) [2] melakukan investigasi komposisi NASICON dengan variasi $0,4 \leq x \leq 2,8$ dengan hasil pada komposisi $x=2$ memperoleh konduktivitas terbesar.

Komposisi NASICON bergantung pada fraksi mol yang dinyatakan pada rumus molekul $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ sebagai x . Keberadaan x ini akan mempengaruhi jumlah fraksi mol dari Na, Si, dan P. Sehingga perubahan struktur NASICON dipengaruhi oleh penambahan unsur Si. Penambahan unsur Si pada NASICON merubah keseimbangan atom Na menjadi bertambah sedangkan keseimbangan atom fosfor P

Berkurang. Hal Ini Tentu Akan Berpengaruh Pada Karakteristik NASICON Baik Struktur Maupun Sifat Elektriknya. [4] Melakukan Investigasi Struktur Dan Konduksi Ionik Pada $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ Yang Biasa Disingkat NZS ($X=3$, Tanpa Unsur P). Dari Investigasi Tersebut, Konduktivitas Ionik Pada NZS Relatif Lebih Tinggi Daripada NZP ($\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, $X=0$) Yang Disintesa Oleh Meier (2015) [5]. Terlihat Adanya Pengaruh Penambahan Si Pada Konduktivitas NASICON Yang Relatif Lebih Besar Daripada NASICON Tanpa Unsur Si.

Sejalan Dengan Goodenough (1975) [2], Penambahan Si Pada NASICON Akan Meningkatkan Nilai Konduktivitas, Namun Seiring Bertambahnya X Hingga Maksimal ($2,2 \leq X \leq 3$) Konduktivitas Cenderung Menurun. Sehingga, Diperlukan Investigasi Lebih Lanjut Mengenai Pengaruh Komposisi Pada $X=2$ Dan $2,2 \leq X \leq 3$.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Ekstraksi Silika

Ekstraksi Silika (SiO_2) Dilakukan Dengan Cara Menambahkan HCl 2 M Sebanyak 100 ml Sambil Dipanaskan Dengan Temperatur 90°C Selama Dua Jam. Kemudian Dicuci Hingga pH 7 Dan Dipanaskan Dalam Muffle Furnace 600°C Selama 4 Jam. Hasil Pemanasan Tersebut Direaksikan Dengan NaOH 2 M Sebanyak 100 ml Dengan *Stirring* 90°C Selama 2 Jam. Setelah Itu Dibiarkan Mendingin Dan Disaring Ampasnya Menggunakan Kertas Saring. Larutan Hasil Saringan Dititrasi Dengan Larutan H_3PO_4 2 M Sedikit Demi Sedikit Hingga pH Mencapai 7. Setelah Itu, Dibiarkan 30 Menit Untuk Proses Aging.

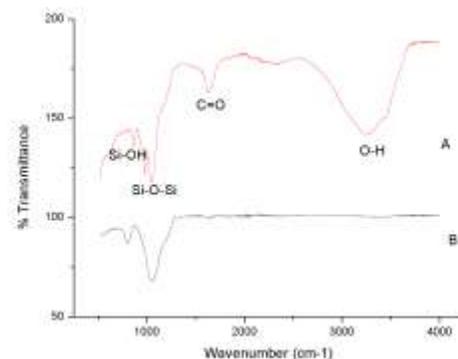
Proses Aging Selesai, Dimasukkan Dalam Mesin Centrifuge 4000rpm Selama 5 Menit Kemudian Dilanjutkan Dengan Mencuci Endapan Yang Terbentuk Dengan Akuades. Endapan Tersebut Dicuci Minimal Tiga Kali Hingga Tidak Berkeruh. Endapan Tersebut Kemudian Dilakukan Pengeringan (Drying) Dengan Suhu 100°C Selama Dua Jam. Hasil Dari Proses Pengeringan Tersebut Diambil Sampel Kemudian Dilakukan Pengujian.

B. Sintesa NASICON

Dalam Tahap Ini Bahan-Bahan Yang Digunakan (NaOH, Larutan H_3PO_4 , $\text{ZrCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, SiO_2) Dihitung Perbandingan Molarnya Dalam Larutan. Dengan Tiga Variasi Mol SiO_2 Yakni 2; Dan 2,5. Dari Variasi Tersebut Akan Didapat Perbandingan Yang Berbeda Untuk Pembuatan NASICON. Melarutkan SiO_2 Sesuai Perbandingan Dengan NaOH Yang Telah Dilarutkan Dalam Akuades. Begitu Pula Dengan $\text{ZrCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Dan H_3PO_4 Dilarutkan Dalam Akuades Sesuai Perbandingannya. Setelah Mencampurkan Seluruh Bahan Berdasarkan Perbandingannya, Bahan-Bahan Tersebut Disintering Dengan Furnace Dalam Temperatur 1000°C Selama Tiga Jam.

III. HASIL DAN DISKUSI

A. Hasil Pengujian FTIR



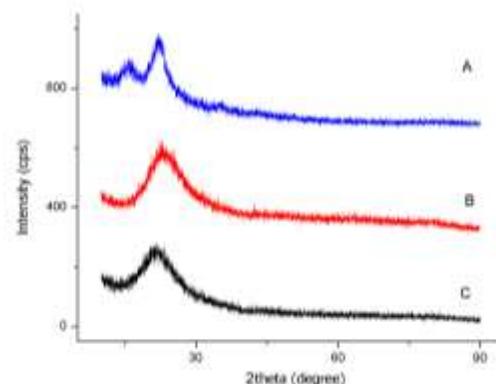
Gambar 1 Hasil FTIR (A) SiO_2 (B) Sekam padi setelah acid leaching

Pengujian FTIR Digunakan Untuk Mengatahui Gugus Si-O Dalam Sekam Padi Dan Hasil Ekstraksi.

Terdapat Persamaan Puncak Pada Sekam Padi Yang Telah Dibakar Dengan Hasil Ekstraksi. Puncak Yang Dimaksud Berada Pada Range 1050—1115 Yang Merupakan Vibrasi Dari Si-O-Si. Hal Itu Menunjukkan Adanya Kandungan Si Pada Sekam.

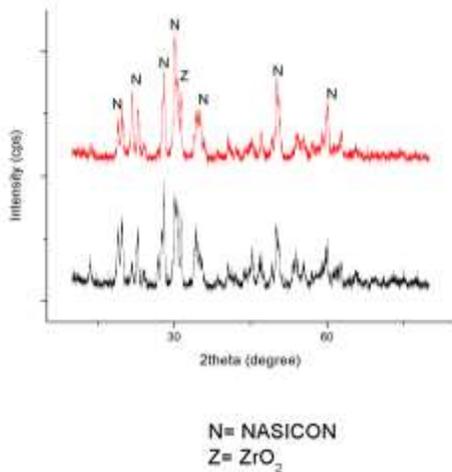
Puncak Hasil Ekstraksi Juga Mengindikasikan Adanya Unsur Si Dalam Sampel. Puncak Range 800-870 Merupakan Vibrasi OH Dari Si-O. Seperti Pada Sekam, Puncak Selanjutnya Berada Pada Range 1050-1115 Yang Merupakan Vibrasi Dari Si-O-Si. Dan Puncak Yang Paling Kiri, Berada Pada Range 3000-4000 Merupakan Vibrasi Dari OH. Selain Itu, Teridentifikasi Ikatan C=O Yang Terdapat Pada Sampel Silika. Hal Ini Sangat Mungkin Terjadi, Karena Silika Yang Dihasilkan Merupakan Bentuk Amorfus Yang Mudah Bereaksi Dengan Senyawa Lain.

B. Hasil Uji X-Ray Diffractometry (XRD)

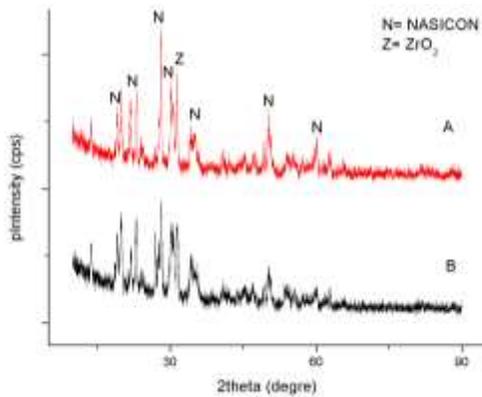


Gambar 2 Difraktogram Dari Sampel (A) Sekam Padi (B) SiO_2 Hasil Ekstraksi (C) Sekam Padi Yang Telah Leaching Dengan HCl Pemanasan 600°C .

Gambar 2 Merupakan Difraktogram Untuk Serbuk Sekam Padi Dan Sekam Setelah Pemanasan 600°C. Pola Difraksi Arang Sekam (Gambar 4.2.A) Menunjukkan Profil Kurva Amorfus Karena Pada 2-Theta Sekitar 20° Memperlihatkan Kurva Yang Lebar. Demikian Juga Setelah Dipanaskan Memperlihatkan Kurva Yang Lebar Namun Sudah Semi-Kristalin Ditunjukkan Dengan Puncak Difraksi Menunjuk Pada Angka 2-Theta =26°. Posisi Sudut Difraksi Tersebut Mengarah Pada Pembentukan Fasa SiO₂ Yang Bersesuaian Dengan ICDD # 01-089-8951. Perbandingan Kedua Kurva Menunjukkan Bahwa Arang Sekam Berpotensi Sebagai Sumber Silika (SiO₂). Gambar 2 (B) Merupakan Difraktogram Dari Silika Hasil Ekstraksi Yang Terlihat Bahwa Profil Kurva Berbentuk Amorfus. Dari Perbandingan Ketiga Kurva Tersebut, Dapat Disimpulkan Bahwa Sekam Dengan Melalui Proses *Acid Leaching* Dapat Menghasilkan Silika.



Gambar 3 Difraktogram NASICON Sebelum Sintering Kedua (A) X= 2,5 (B) X=2



Gambar 4 Difraktogram NASICON Setelah Sintering Kedua Pada (A) X=2,5 (B) X=2

Penambahan Silika X = 2 Juga Menghasilkan NASICON Dengan Fasa NASICON Dan ZrO₂. Demikian Juga Dengan Penambahan SiO₂ Untuk X = 2,5 Menghasilkan NASICON Dan ZrO₂. Hasil Sintesa NASICON Dengan Variabel X = 2 Dan 2,5 Pada Sintering 1000°C Menghasilkan NASICON Dengan Struktur Kristal Monoklinik. Produk Lain Dari Sintesa Tersebut Adalah ZrO₂ (Zirconia). Variabel Penambahan Silika Dan

Sintering 1000°C Belum Menghasilkan Fasa Tunggal NASICON Masih Menyisakan Zirconia Sebagai Produk Reaksi. Sehingga Diperlukan Upaya Peningkatan Temperature Sintering Atau Perlu Dilakukan Sintering Ulang Untuk Menghasilkan NASICON Fasa Tunggal.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \tag{1}$$

D Merupakan Ukuran Kristal Dalam Å, λ Adalah Panjang Gelombang Yang Digunakan Dalam Pengujian XRD Yaitu 1,54056 Å, Dan B Adalah Lebar Setengah Puncak Dalam Radian. θ Adalah Posisi Sudut Terbentuknya Puncak. Hasil XRD Juga Menunjukkan FWHM Untuk Dapat Menentukan Nilai B(Rad). Dari Perhitungan Tersebut, Didapatkan Ukuran Kristal NASICON:

Tabel 1 Ukuran Kristal NASICON X=2 Dan X=2,5

Komposisi (X)	λ(Å)	B(Rad)	θ(°c)	D (Å)
2	1,54056	0.0049	15,0412	293.010
2,5	1,54056	0.00618	15,416	388.121

C. Analisa Konduktivitas Dan LCR Meter

Hasil Dari LCR Meter Berupa Data Yang Berisi Nilai Frekuensi, Resistansi (R), Dan Impedansi (Z). Dari Data Tersebut Akan Diperoleh Nilai Konduktivitas Dengan Rumus (Ruswanti, 2012):

$$\Sigma = \frac{t}{LxZ} \tag{2}$$

Dimana,

Σ = Konduktivitas Ionik (S/Cm)

T = Tebal Spesimen (Cm)

L = Luas Permukaan (Cm²)

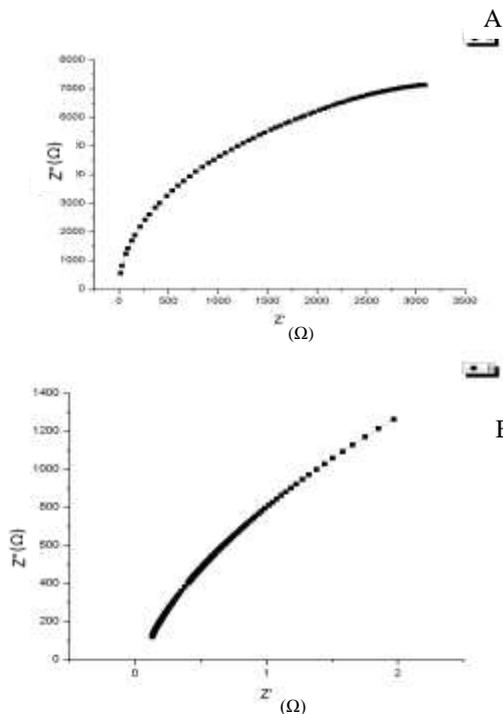
Z = Impedansi Total (Ω)

Dengan Rumus Tersebut, Diperoleh Nilai Konduktivitas Setiap Komposisi Pada Frekuensi 999 Khz Pada Tabel 3.2.

Tabel 2 Nilai Konduktivitas NASICON Dengan Beda Komposisi

Komposisi NASICON	Konduktivitas (S/Cm)	Impedansi (Ω)
Na _{2,5} Si _{1,5} Zr ₂ P _{1,5} O ₁₂	4,60 X 10 ⁻⁷	1,16x10 ⁵
Na ₃ Si ₂ Zr ₂ PO ₁₂	7,61 X 10 ⁻⁶	6,88x10 ⁴
Na _{3,5} Si _{2,5} Zr ₂ P _{0,5} O ₁₂	7,84 X 10 ⁻⁷	8,1x10 ⁴

Tabel 2 Menunjukkan Bahwa Konduktivitas NASICON Tertinggi Diperoleh NASICON Dengan Komposisi X=2. Hal Ini Sejalan Dengan Goodenough (1975) Yang Mengatakan Bahwa Konduktivitas Maksimal NASICON Diperoleh Pada Komposisi 1,8≤X≤2,2.



Gambar 3.5 Nyquist Plot Untuk NASICON (A) X=2
(B) X=2,5

Gambar 5 Merupakan Plot Nyquist Yang Diperoleh Setelah Melakukan Perhitungan Dengan Rumus (Vadim, 2012):

$$Z' = \frac{R}{1+(2\pi fCR)^2}$$

$$Z'' = \frac{2\pi fCR^2}{1+(2\pi fCR)^2}$$

F : Frekuensi (Hz)
C: Kapasitansi (F)
R: Resistansi (Ω)

Nyquist Plot Kedua Komposisi Tersebut Menunjukkan Kecenderungan Grafik Menuju Setengah Lingkaran. Hal Ini Mengindikasikan Bahwa NASICON Bersifat Semikonduktor. Adanya Sifat Ini Memungkinkan Bahwa NASICON Dapat Menjadi Kandidat Sebagai Elektrolit Padat Baterai.

IV. KESIMPULAN

Ekstraksi silika (SiO₂) berhasil dilakukan dengan menggunakan metode *acid-leaching* dengan bahan dasar sekam padi. silika hasil ekstraksi mempunyai struktur kristal amorfus dan morfologinya berpori. Sintesa *Sodium Super ionic Conductor* (Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂) dengan x= 2 dan 2,5 berhasil dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel. Hasil sintesa NASICON pada kedua komposisi memiliki struktur monoklinik, sedangkan setelah proses kompaksi dan pemanasan ulang NASICON berubah struktur menjadi rhombohedral.

NASICON dengan dua komposisi tersebut bersifat semikonduktor, namun nasicon dengan komposisi x=2 Memiliki Konduktivitas Ion Paling Tinggi Sebesar 7,61x10⁻⁶ S/cm Penambahan Fraksi Mol SiO₂ Pada NASICON Tidak Menghasilkan Perubahan Struktur Kristal, Namun Sintering Ulang Hingga 1000°C Menghasilkan Transformasi Struktur Kristal Monoklinik Ke Rhombohedral. Selain Itu, Nilai Konduktivitas Menurun Seiring Dengan Kenaikan Fraksi Mol ≥ 2.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis S.E. Mengucapkan Terima Kasih Kepada Program Riset Unggulan Jurusan Tahun 2016 Yang Didanai Oleh Jurusan Teknik Material Dan Metalurgi FTI ITS.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] P. Yadav, M.C. Bhatnagar. "Structural Studies Of NASICON Material Of Different Compositions By Sol-Gel Method". *Ceramics International* 38 Pp 1731-1735. (2012)
- [2] Goodenough, J. B., Et.Al. "Fast Ion Na⁺ - Ion Transport In Skeleton Structure." Massachusetts Institute Of Technology, Pergamon Press: USA. (1975)
- [3] N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, V. Radha, And M. (2011)
- [4] D. Tran Qui, J.J. Capponi, J.C. Joubert *Journal Of Solid State Chemistry*, 39 (1981), P. 219
- [5] W. Meier. "Ion-Conduction Mechanisms In Nasicon-Type Membranes For Energy Storage And Utilization". Departement Of Energy (2015)