

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI  
KOMPOSIT  $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (LSO) -  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  (YSZ)  
SEBAGAI ELEKTROLIT  
SEL BAHAN BAKAR OKSIDA PADAT**

**Disusun Oleh :  
Ferli Septi Irwansyah  
140120120005**

**TESIS**

**Untuk memenuhi salah satu syarat  
Guna memperoleh gelar Magister Sains  
Program Studi Magister Kimia  
Konsentrasi Anorganik**



**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS PADJADJARAN  
BANDUNG  
2014**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI  
KOMPOSIT  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (LSO) -  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  (YSZ)  
SEBAGAI ELEKTROLIT  
SEL BAHAN BAKAR OKSIDA PADAT**

**Disusun Oleh :  
Ferli Septi Irwansyah  
140120120005**

**TESIS**  
Untuk memenuhi salah satu syarat  
Guna memperoleh gelar Magister Sains  
Program Studi Magister Kimia  
Bidang Kajian Utama Kimia Anorganik  
Telah disetujui oleh Tim Pembimbing pada tanggal  
Seperti tertera di bawah ini

**Bandung, 1 Juli 2014**

**Ketua Tim Pembimbing,**

**Anggota Tim Pembimbing,**

**Dr. Atiek Rostika Noviyanti, M.Si  
NIP.197111111999032001**

**Dr. Sahrul Hidayat, M.Si  
NIP. 197307301998031002**

## ABSTRAK

Suatu tantangan besar untuk mengurangi suhu operasi yang tinggi menjadi suhu menengah (500 - 750 °C) pada SOFC adalah pengembangan bahan elektrolit padat dengan nilai konduktivitas ionik yang cukup tinggi. Menanggapi tantangan ini, kami melaporkan material komposit baru  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (LSO) -  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  (YSZ). Sintesis komposit LSO-YSZ dilakukan dengan menggabungkan LSO dengan YSZ komersial (9: 1, 8: 2, 7: 3) menggunakan metode hidrotermal. Untuk mendapatkan pelet padat, semua produk disinter pada 1450 °C selama 3 jam. Pola difraksi X-ray dari seluruh pelet menunjukkan pola khas untuk LSO dan YSZ yang menunjukkan bahwa komposit itu berhasil diperoleh. Konduktivitas terbaik terdeteksi pada YSZ-7LSO (YSZ: LSO = 7: 3), yaitu  $1,72 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  di 700 °C dan juga memiliki energi aktivasi yang rendah (0,88 eV). Hasil ini menunjukkan bahwa bahan komposit LSO-YSZ baik sebagai konduktor ion oksida dan berpotensi untuk digunakan sebagai alternatif elektrolit padat dalam aplikasi SOFC suhu menengah.

Kata Kunci : komposit, hidrotermal, SOFC suhu menengah, LSO, YSZ.

## ABSTRACT

A great challenge to reduce high operating temperature of SOFC to intermediate temperature, IT (500-750 °C) is the development of solid electrolyte materials with high ionic conductivity IT range. In response to this challenge, here we reported novel composite material  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (LSO)- $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  (YSZ). LSO-YSZ composite synthesis is carried out by combining LSO with commercial YSZ (9:1, 8:2, 7:3) using hydrothermal method. In order to get dense pellet, all of the product sintered at 1450 °C for 3 hours. X-ray diffraction pattern of the entire pellets show typical both of LSO and YSZ pattern which indicate that the composite was successfully obtained. The best conductivity was detected in YSZ-7LSO (YSZ : LSO = 7: 3), i.e  $1.72 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  at 700 °C and also has low activation energy (0.88 eV). This result suggests that the LSO-YSZ composite materials is good ion oxide conductor and potential to be used as an alternative solid electrolyte in IT-SOFC (intermediate temperature solid oxide fuel cell) applications.

Keyword : composites, hydrothermal, IT-SOFC, LSO, YSZ.

## KATA PENGANTAR

Bismillahirrohmanirrahim,

Senandung dzikir hanya milik Allah Subhanahu wa Ta'ala penguasa alam semesta beserta isinya. Shalawat serta salam semoga tercurah kepada Rasulullah SAW beserta keluarga, sahabat dan seluruh pengikut setia Beliau sampai akhir zaman. Alhamdulillah atas rahmat dan hidayah serta ilmu yang telah diberikanNya, suatu nikmat yang tak ternilai harganya dan atas kehendakNya, penulis dapat menyelesaikan tesis ini dengan judul **“Sintesis Dan Karakterisasi Komposit  $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (LSO) -  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  (YSZ) Sebagai Elektrolit Sel Bahan Bakar Oksida Padat”**.

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu persyaratan untuk memperoleh gelar Magister Sains Program Studi Magister Kimia Bidang Kajian Utama Kimia Anorganik di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran.

Dengan penuh rasa hormat penulis mengucapkan terima kasih yang tulus dan ikhlas kepada: **Dr. Atiek Rostika Noviyanti** dan **Dr. Sahrul Hidayat** selaku dosen pembimbing yang meluangkan waktu, menyumbangkan pikiran, serta menyampaikan ilmu untuk membimbing serta mengarahkan dalam membuat tesis ini. Pada kesempatan ini, penulis juga menyampaikan terima kasih kepada:

1. Prof. Budi Nurani Ruchjana, selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran.
2. Dr. rer.nat. Iwan Hastiawan, selaku Ketua Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Unpad.

3. Juliandri, Ph.D., selaku Kepala Laboratorium Kimia Material Departemen Kimia FMIPA Unpad dan seluruh staf dosen Anorganik atas bantuan dan dorongannya.
4. Keluarga ku tercinta (Orang tua, Istri, anak) atas semua doa, dukungan, dan inspirasi yang tak terbalaskan, sungguh anugrah terindah mendapat nikmat berkeluarga.
5. Dr. Tati Herlina. selaku ketua Program Studi Magister Kimia sekaligus dosen wali atas dorongan dan motivasinya.
6. Dr. Dani Gustaman Syarif, Pak Yamin dan seluruh Karyawan serta staf BATAN Bandung atas kerjasamanya dalam terwujudnya penelitian ini.
7. Pak Dadan dan seluruh staf laboratorium yang ada di Jurusan Kimia serta Pak Ence dan Kang Ajat.
8. Teman-teman Pascasarjana angkatan 2012, juga rekan-rekan di Laboratorium Kimia Anorganik dan semua pihak yang telah membantu terselesaikannya tesis ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Dalam penyusunan tesis ini, penulis menyadari tidaklah luput dari segala kekurangan dan keterbatasan. Untuk itu, dengan adanya perhatian dari seluruh pihak diharapkan kritik dan saran yang bersifat membangun agar penelitian ini menjadi berkembang dan mencapai suatu hasil yang ideal.

Akhir kata, semoga tesis ini dapat menambah ilmu bagi pembaca dan bermanfaat bagi kemajuan ilmu pengetahuan.

Jatinangor, Juni 2014

Penulis

## DAFTAR ISI

<b>ABSTRAK .....</b>	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>iii</b>
<b>KATA PENGANTAR.....</b>	<b>iv</b>
<b>DAFTAR ISI.....</b>	<b>vi</b>
<b>DAFTAR TABEL .....</b>	<b>ix</b>
<b>DAFTAR GAMBAR.....</b>	<b>x</b>
<b>DAFTAR SINGKATAN DAN LAMBANG .....</b>	<b>xii</b>
<b>BAB 1 PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Latar Belakang .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Identifikasi Masalah.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Maksud dan Tujuan.....</b>	<b>4</b>
<b>1.4 Manfaat Penelitian .....</b>	<b>5</b>
<b>BAB 2 KAJIAN PUSTAKA, KERANGKA PEMIKIRAN, DAN</b>	
<b>HIPOTESIS .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Kajian Pustaka.....</b>	<b>6</b>
2.1.1 Sel Bahan Bakar Oksida Padat.....	6
2.1.2 Sintesis Komposit Elektrolit Pada SOFC.....	9
2.1.3 Konduktivitas Ionik.....	12
2.1.4 Spektroskopi Impedansi .....	16

2.2	<b>Kerangka Pemikiran .....</b>	<b>21</b>
2.3	<b>Hipotesis .....</b>	<b>23</b>
<b>BAB 3</b>	<b>BAHAN DAN METODE PENELITIAN.....</b>	<b>24</b>
3.1	<b>Bahan dan Alat Penelitian .....</b>	<b>24</b>
3.1.1	Bahan .....	24
3.1.2	Alat.....	24
3.2	<b>Metode Penelitian .....</b>	<b>25</b>
3.2.1	Sintesis Apatit .....	25
3.2.2	Sintesis Komposit LSO-YSZ .....	25
3.2.3	Difraksi Sinar X .....	26
3.2.4	Pengukuran Impedansi .....	26
3.2.5	Morfologi Permukaan Senyawa Komposit .....	27
3.3	<b>Waktu dan Tempat Penelitian .....</b>	<b>28</b>
<b>BAB 4</b>	<b>HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>29</b>
4.1	<b>Sintesis Apatit .....</b>	<b>29</b>
4.2	<b>Sintesis dan Karakterisasi Komposit LSO-YSZ.....</b>	<b>31</b>
4.3	<b>Spektroskopi Impedansi dan Konduktivitas Ionik Komposit LSO-YSZ .....</b>	<b>35</b>
4.4	<b>Karakterisasi Mikrostruktur dan Morfologi Komposit LSO- YSZ .....</b>	<b>41</b>



<b>BAB 5 SIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>45</b>
<b>5.1 Simpulan.....</b>	<b>45</b>
<b>5.2 Saran.....</b>	<b>46</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>47</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>50</b>

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Batas nilai konduktivitas spesifik untuk karakteristik material .....	13
Tabel 3.1 Massa bahan pereaksi untuk satu gram senyawa target.....	25
Tabel 3.2 Massa bahan pereaksi untuk satu gram senyawa target.....	26
Tabel 4.1 Dimensi pelet yang sudah disinter pada 1450 °C selama 3 jam.....	33
Tabel 4.2 Rangkuman Hasil EDX komposit LSO-YSZ (7:3).....	42
Tabel 4.3 Perbandingan Komposisi Atom-Atom Penyusun Komposit LSO-YSZ (7:3) secara kualitatif.....	44

## DAFTAR GAMBAR

- Gambar 2.1 Struktur kristal jenis-jenis elektrolit pada Sel Bahan Bakar Oksida Padat (Jacobson, 2009)..... 7
- Gambar 2.2 Skema Operasi SOFC: Ion oksigen bereaksi dengan hidrogen secara elektrokimia, dan elektron mengalir melalui rangkaian luar untuk menghasilkan energi listrik (Jacobson, 2009). ..... 8
- Gambar 2.3 Hasil XRD YSZ-LSO (a) dalam bentuk serbuk yang sudah dikalsinasi, (b) dalam keramik yang sudah disinter, (c) daerah perbesaran dari LSO, YSZ, dan YSZ-LSO yang sudah disinter (Chao-Feng *et al.*, 2012). . 11
- Gambar 2.4 Perbedaan energi celah ion ( $\Delta H_g$ ) pada senyawa stokiometris, titik hitam menunjukkan sisi yang terisi (Goodenough, 2003)..... 16
- Gambar 2.5 Plot kurva  $\log \sigma$  terhadap suhu  $1/T$ , yang menggambarkan pembentukan kekosongan secara intrinsik dan ekstrinsik (Maulson&Herbert, 2003)..... 17
- Gambar 2.6 (a) Plot Nyquist, plot antara Z riil pada sumbu x dan Z imajiner pada sumbu y, (b) sirkuit listrik sederhana untuk plot Nyquist. .... 18
- Gambar 2.7 Plot impedansi apatit  $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26,5}$  pada 292 °C. Bentuk lingkaran pada kurva adalah diagram Nyquist dan garis hitam adalah hasil fittingnya (Brisse *et al.*, 2007)..... 19
- Gambar 2.8 Plot impedansi apatit komposit SDC-LSO pada variasi suhu operasi. Bentuk lingkaran pada kurva adalah diagram Nyquist dan garis hitam adalah hasil fittingnya (Yin *et al.*, 2014)..... 21
- Gambar 4.1 Difraktogram (a)  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  hasil reaksi kimia padat, ICSD No.158963, (b) oksida apatit hasil sintesis hidrotermal dengan reaktan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dalam larutan NaOH 3 M pada 200 °C selama 72 jam yang telah dipanaskan pada 120 °C dan disinter pada 1450 °C, x menunjukkan puncak untuk fasa ikutan. .... 30
- Gambar 4.2 Pola difraksi LSO, YSZ, dan komposit LSO:YSZ (70:30), LSO:YSZ (80:20) dan LSO:YSZ (90:10) ..... 34
- Gambar 4.3 Spektra impedansi komposit LSO-YSZ (7:3) pada 700 °C yang telah dikalsinasi dan disinter pada 1450 °C selama 3 jam, dan rangkaian listrik yang sesuai dengan spektra impedansinya yang terdiri dari tiga rangkaian seri R//CPE. .... 37

- Gambar 4.4 Nilai konduktivitas komposit LSO-YSZ pada berbagai suhu operasi. Skala 1, 2, dan 3 pada sumbu x menunjukkan komposit dengan masing-masing perbandingan 9:1 ; 8:2; 7:3. .... 39
- Gambar 4.5 Plot Arrhenius konduktivitas total komposit LSO-YSZ yang telah dikalsinasi 1100 °C dan disinter pada 1450 °C. Grafik tersebut adalah plot konduktivitas pada tujuh suhu tertinggi. .... 40
- Gambar 4.6 Mikrograf komposit LSO-YSZ (7:3) yang telah disinter pada 1450 °C selama 3 jam. (a) data EDX diambil pada area keseluruhan (tanda kotak hijau); (b) data EDX diambil pada area yang diberi tanda panah. .... 42

## DAFTAR SINGKATAN DAN LAMBANG

SOFC	= <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
XRD	= <i>X-ray Diffraction</i>
TM-EDX	= <i>Tabletop Microscope- Energy Dispersive X-ray</i>
IT-SOFC	= <i>Intermediate Temperature- Solid Oxide Fuel Cell</i>
LSO	= Lantanum Silikat
YSZ	= <i>Ytria-Stabilised Zirconia</i>
$\sigma$	= Konduktivitas
eV	= Elektron volt
Z	= impedansi
CPE	= <i>Constant Phase Element</i>
$\text{Scm}^{-1}$	= Siemens per centimeter
$2\theta$	= Sudut difraksi
nm	= Nano meter
$\mu\text{m}$	= Mikro meter

# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Peningkatan kebutuhan energi merupakan salah satu penyebab dilakukannya berbagai usaha mencari sumber energi alternatif. Sumber energi minyak bumi diperkirakan semakin berkurang karena jumlahnya yang terbatas (Syarif *et al.*, 2013). Pada tahun 2009, diprediksi cadangan minyak mentah Indonesia akan habis dalam kurun waktu 23 tahun (Syarif *et al.*, 2013). Selain itu, pembangkit energi menggunakan bahan bakar minyak menghasilkan polusi (gas buang seperti karbon monoksida), yang dapat mengurangi kualitas hidup manusia. Oleh karena itu, penyediaan energi dalam jumlah besar dan ramah lingkungan (bebas polusi) menjadi sangat diperlukan.

Salah satu alternatif energi adalah sel bahan bakar (*fuel cell*), dan salah satu jenisnya adalah SOFC. SOFC adalah alat untuk mengkonversi energi kimia menjadi energi listrik yang cara kerjanya paling efisien (Jacobson, 2009). SOFC telah banyak menarik perhatian beberapa peneliti karena memiliki banyak keuntungan. Diantara keuntungan tersebut adalah kecocokan berbagai macam bahan bakar (gas hidrogen, CO, bahan bakar hidrokarbon, diesel, gas alam, gasolin, dan alkohol) yang bisa digunakan, daya tahan yang baik, teknologi yang relatif lebih murah, dan memiliki efisiensi yang tinggi. Pengembangan SOFC juga dilakukan karena gas buangnya berupa air (H<sub>2</sub>O) yang bersifat ramah terhadap lingkungan. Akan tetapi, suhu operasi untuk elektrolit komersial yang sudah digunakan dalam SOFC, yaitu

*Yttria-Stabilised Zirconia* (YSZ) masih relatif tinggi berkisar antara 900 – 1000 °C dengan nilai konduktivitas sekitar  $0,1 \text{ Scm}^{-1}$ . Oleh karena itu, topik tentang upaya menaikkan nilai konduktivitas dengan suhu operasi yang lebih rendah merupakan topik yang menarik untuk dikaji lebih lanjut (Noviyanti *et al.*, 2012).

Secara umum, ada dua kemungkinan cara untuk memperbaiki atau meningkatkan kualitas elektrolit untuk aplikasi SOFC pada suhu menengah. Yang pertama adalah dengan cara menemukan material tipe ion oksigen baru yang bersifat konduktor dan yang kedua adalah memodifikasi mikro struktur dari material ion oksigen konduktor yang sudah ada. Cara yang pertama dipastikan lebih sulit untuk dilakukan, dikarenakan tidak mudah untuk mendapatkan senyawa baru yang memiliki nilai konduktivitas tinggi dan stabil pada suhu operasi menengah (500-700 °C) atau bahkan lebih rendah dari itu. Maka, metode komposit merupakan salah satu metode yang efektif untuk meningkatkan konduktivitas dan stabilitas suatu bahan konduktor dengan cara memodifikasi mikro strukturnya (Chao-Feng *et al.*, 2012).

Diantara material - material konduktor ion oksida tersebut yang baru-baru ini ditemukan adalah oksida apatit jenis silikat. Mekanisme konduksinya berlangsung melalui kekosongan oksigen, dan interstisi ion oksida. Selain itu, fleksibilitas dari stuktur tetrahedral ( $\text{SiO}_4$ ) juga memainkan peran penting terhadap migrasi ion oksidanya (Kendrick *et al.*, 2007).

Ion oksigen yang berada pada saluran konduksi dalam struktur apatit sangat memungkinkan material ini memiliki konduktivitas tinggi, sehingga apatit

memungkinkan digunakan sebagai elektrolit yang dapat beroperasi pada suhu menengah (Sansom *et al.*, 2006).

Pada penelitian sebelumnya (Noviyanti *et al.*, 2012) telah berhasil menyintesis oksida apatit jenis silikat ( $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  /LSO ) menggunakan metode hidrotermal dengan reaktan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dalam larutan NaOH 3 M pada suhu 240 °C selama 72 jam. Pada penelitian tersebut, nilai konduktivitas LSO yang disinter pada suhu 1600 °C dan suhu operasi 500 °C diperoleh konduktivitas dengan nilai ( $2,95 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ). Namun nilai konduktivitas ini masih kurang tinggi untuk suatu elektrolit yang dapat beroperasi pada suhu menengah. Selain itu, sifat alamiah apatit yang regas, homogenitas dan densitasnya masih belum memenuhi sebagai membran padat yang siap digunakan sebagai elektrolit sel bahan bakar oksida padat.

Elektrolit YSZ merupakan elektrolit dengan konduktivitas tinggi, memiliki sifat mekanik yang baik dan memiliki konduktivitas  $0,16 \text{ Scm}^{-1}$  pada 1000 °C dan  $0,027 \text{ Scm}^{-1}$  pada 800 °C (Chao-Feng *et al.*, 2012). Walaupun apatit dan YSZ sama-sama memiliki nilai konduktivitas tinggi, tetapi nilainya belum sesuai dengan konduktivitas yang dibutuhkan pada suhu operasi menengah SOFC.

Salah satu upaya memperoleh material elektrolit dengan konduktivitas tinggi adalah dengan cara komposit, diantaranya dilakukan oleh peneliti sebelumnya (Chao-Feng *et al.*, 2012) dengan melakukan komposit antara YSZ dan LSO, dengan bagian YSZ yang lebih banyak (Chao-feng *et al.*, 2012). Hasil yang diperoleh menunjukkan peningkatan terhadap konduktivitas komposit untuk semua perbandingan YSZ dan LSO yang dilakukan. Memodifikasi elektrolit-elektrolit



yang ada dengan tujuan meningkatkan nilai konduktivitasnya memang perlu dilakukan. Untuk itu, penelitian ini fokus pada pembentukan komposit antara elektrolit LSO dan elektrolit YSZ dengan variasi komposisi LSO-YSZ (9:1; 8:2; dan 7:3). Selain itu, sepanjang penelusuran literatur belum pernah ada peneliti yang melaporkan komposisi LSO-YSZ dengan bagian komposit terbesar adalah LSO. Upaya modifikasi ini, diharapkan dapat meningkatkan kualitas elektrolit untuk aplikasi SOFC dan merupakan unsur kebaruan dari penelitian ini.

## **1.2 Identifikasi Masalah**

Berdasarkan paparan pada latar belakang, maka dapat diidentifikasi beberapa masalah:

1. Apakah variasi komposisi LSO-YSZ (9:1; 8:2; dan 7:3) dapat dihasilkan suatu komposit?
2. Bagaimana pengaruh komposisi LSO-YSZ (9:1; 8:2; dan 7:3) terhadap perubahan konduktivitasnya?

## **1.3 Maksud dan Tujuan**

Maksud penelitian ini adalah untuk memperoleh komposit (LSO-YSZ). Sedangkan tujuan penelitian ini adalah:

1. Menentukan perbandingan komposisi elektrolit LSO dan YSZ yang optimum dengan konduktivitas tertinggi.
2. Menentukan korelasi antara struktur dan morfologi komposit LSO-YSZ (9:1; 8:2; dan 7:3) dengan konduktivitasnya.

#### **1.4 Manfaat Penelitian**

Penelitian ini diharapkan dapat menghasilkan komposit (LSO-YSZ) yang dapat digunakan sebagai elektrolit sel bahan bakar oksida padat yang memiliki konduktivitas tinggi sehingga dapat digunakan sebagai elektrolit pada SOFC yang beroperasi pada suhu menengah (500-700 °C).

## BAB 2

### KAJIAN PUSTAKA, KERANGKA PEMIKIRAN, DAN HIPOTESIS

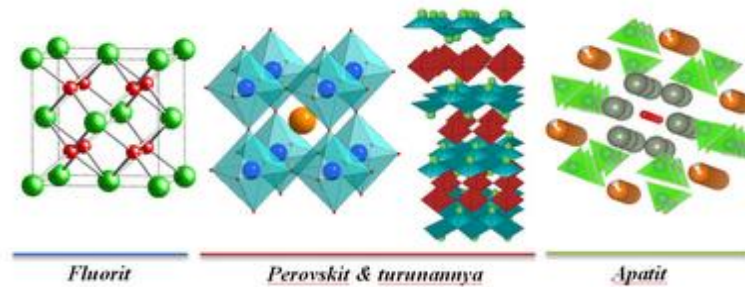
#### 2.1 Kajian Pustaka

##### 2.1.1 Sel Bahan Bakar Oksida Padat

Sel bahan bakar oksida padat adalah sebuah perangkat elektrokimia yang menghasilkan listrik hasil dari oksidasi bahan bakar. SOFC memiliki elektrolit berupa padatan oksida atau keramik. Sel bahan bakar ini memiliki efisiensi tinggi, stabilitas jangka panjang, fleksibilitas bahan bakar, emisi rendah, dan biaya produksi yang relatif murah (Jacobson, 2009). Salah satu kekurangan sel bahan bakar ini adalah suhu operasi yang tinggi sehingga dapat menimbulkan masalah pada sifat mekanik dan kimianya.

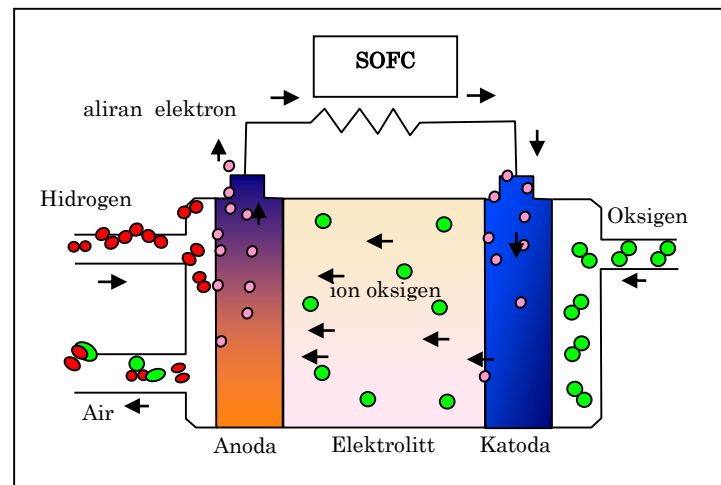
Syarat umum suatu material elektrolit diantaranya harus memiliki: (1) konduktivitas ionik (ion oksida) yang tinggi; (2) konduktivitas elektronik yang rendah; (3) stabilitas kimia yang baik terutama pada lingkungan oksidasi maupun reduksi; (4) sifat mekanik yang baik; dan (5) stabilitas termal yang baik dan (6) sesuai dengan komponen penyusun lainnya seperti katoda maupun anoda (Jacobson, 2009). Berdasarkan strukturnya, elektrolit sel bahan bakar terbagi ke dalam empat jenis, yakni: (1) elektrolit berstruktur fluorit, sebagai contoh zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ) terdoping, ceria ( $\text{CeO}_2$ ) terdoping, dan bismut ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) terdoping; (2) elektrolit berstruktur perovskit dan struktur lapisan, sebagai contoh turunan dari lantanum galat ( $\text{LaGaO}_3$ ), turunan dari  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (BIMEVOX), dan brownmillerit; (3) elektrolit lantanum molibdenat ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) atau disingkat LAMOX; dan (4)

elektrolit berstruktur apatit, sebagai contoh silikat ( $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ) dan germanat ( $\text{La}_{9,33+x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ) (Jacobson, 2009). Berikut adalah gambar-gambar yang memperlihatkan struktur kristal dari masing-masing jenis elektrolit di atas.



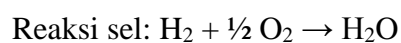
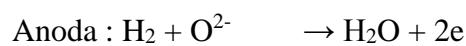
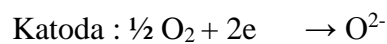
Gambar 2.1 Struktur kristal jenis-jenis elektrolit pada Sel Bahan Bakar Oksida Padat (Jacobson, 2009).

Mengingat terdapat sejumlah syarat umum elektrolit yang cocok untuk SOFC, maka hanya beberapa saja yang saat ini dikembangkan untuk elektrolit SOFC. Salah satu syarat elektrolit yang menyebabkan keterbatasan tersebut adalah sifat kecocokan koefisien ekspansi termal elektrolit dengan material elektroda dan material pendukung lainnya serta kereaktifannya baik pada saat proses operasional maupun proses fabrikasi SOFC (Jacobson, 2009).



Gambar 2.2 Skema Operasi SOFC: Ion oksigen bereaksi dengan hidrogen secara elektrokimia, dan elektron mengalir melalui rangkaian luar untuk menghasilkan energi listrik (Jacobson, 2009).

Prinsip kerja dari SOFC ini adalah menggunakan reaksi redoks. Bila bahan bakar yang digunakan adalah hidrogen, keseluruhan reaksi yang terjadi pada sel bahan bakar dapat ditulis sebagai berikut:



Pada bagian katoda akan terjadi reaksi reduksi oksigen menjadi ion  $\text{O}^{2-}$  dan pada bagian anoda terjadi reaksi oksidasi hidrogen menjadi molekul air. Disinilah dibutuhkan peran elektrolit padatan yang akan menyeleksi ion  $\text{O}^{2-}$  untuk diteruskan ke bagian anoda yang selanjutnya akan mengoksidasi hidrogen menjadi air (Goodenough, 2003).

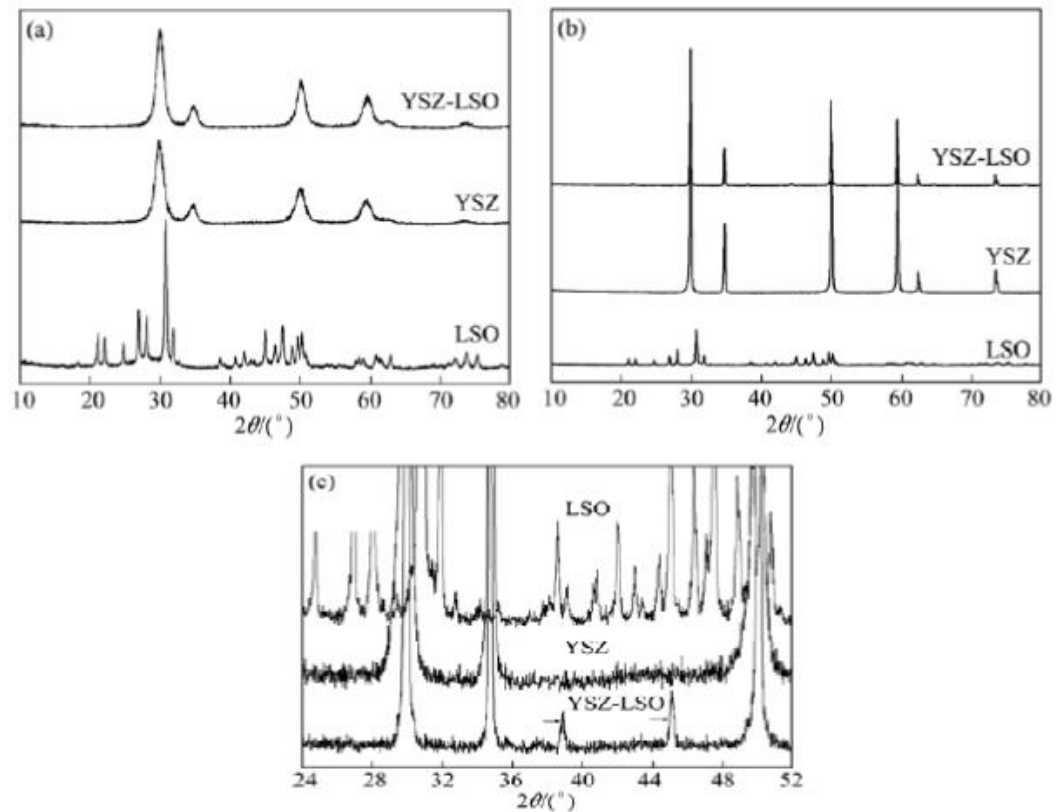
### 2.1.2 Sintesis Komposit Elektrolit Pada SOFC

Komposit adalah suatu material yang terdiri atas campuran atau kombinasi dua atau lebih material baik secara mikro atau makro, dimana sifat material tersebut berbeda bentuk dan komposisi kimianya dibandingkan zat asalnya. Pendapat lain mengatakan bahwa komposit adalah sebuah kombinasi material yang berfasa padat yang terdiri atas dua atau lebih material secara skala makroskopik yang mempunyai kualitas lebih baik dari material pembentuknya (Smith *et al.*, 1996).

Apatit lantanum silikat merupakan elektrolit jenis baru, yang mengandung unsur tanah jarang dengan ukuran besar seperti lantanum (La) serta memiliki konduktivitas ionik tinggi (Nakayama *et al.*, 2004, Nakayama *et al.*, 1995). Oksida ini memiliki mekanisme konduksi intertisi, berbeda dengan jenis elektrolit sebelumnya (berstruktur flourit) yang memiliki konduksi kekosongan (*vacancy*) sehingga memungkinkan memiliki energi aktivitas rendah dan konduktivitas tinggi. Namun walaupun oksida apatit memiliki konduktivitas tinggi, tetapi konduktivitasnya belum ideal digunakan sebagai elektrolit pada SOFC yang dapat beroperasi pada suhu menengah (IT-SOFC).

Seperti telah dipaparkan di pendahuluan untuk mengatasi masalah tersebut para peneliti mengusulkan dua pendekatan yaitu mencari elektrolit jenis baru yang memiliki konduktivitas ionik tinggi, atau memodifikasi mikrostruktur jenis elektrolit yang sudah ada. Peningkatan konduktivitas secara signifikan telah sering dilaporkan untuk elektrolit yang dihasilkan dengan modifikasi melalui cara komposit (Garcia-Barriocanal *et al.*, 2008).

Proses pembuatan komposit dan teknologi nano juga telah dilaporkan sebagai salah satu cara yang efektif untuk meningkatkan nilai konduktivitas elektrolit pada aplikasi SOFC. Beberapa hasil penelitian menunjukkan bahwa konduktivitas komposit lebih tinggi daripada konduktivitas elektrolit-elektrolit penyusunnya. Misalnya, nilai konduktivitas dari komposit YSZ-SrTiO<sub>3</sub> yang menunjukkan peningkatan dibandingkan dengan nilai konduktivitas YSZ pada suhu kamar (Garcia-Barriocanal *et al.*, 2008). Hal yang sama terjadi pada konduktivitas ion oksigen dari elektrolit yang berukuran nano dengan komposit dari Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> dan ZrO<sub>2</sub> yang mengalami peningkatan nilai konduktivitas dibandingkan dengan YSZ saja atau Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> saja (Azad *et al.*, 2005). Penelitian lainnya menunjukkan bahwa nilai konduktivitas dari material komposit berbasis doping CeO<sub>2</sub> dapat meningkatkan nilai konduktivitas dengan proses pembuatan material nano komposit. Hal ini mengindikasikan bahwa teknologi komposit atau nano komposit bisa menjadi salah satu cara yang efektif untuk pengembangan pembuatan elektrolit. Adapun untuk komposit dengan basis YSZ-LSO, peneliti sebelumnya (Chao-Feng *et al.*, 2012) sudah pernah menyintesis dengan menggunakan variasi pada komposisi LSO-nya. Hasil analisis XRD kompositnya ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Hasil XRD YSZ-LSO (a) dalam bentuk serbuk yang sudah dikalsinasi, (b) dalam keramik yang sudah disinter, (c) daerah perbesaran dari LSO, YSZ, dan YSZ-LSO yang sudah disinter (Chao-Feng *et al.*, 2012).

Berdasarkan hasil analisis XRD pada Gambar 2.3 (a) tampak bahwa komposit YSZ-LSO dalam bentuk serbuk yang sudah dikalsinasi, puncak atau sinyal dari fase YSZ dapat dideteksi, tetapi puncak difraksi dari fase LSO tidak ditemukan. Hal tersebut kemungkinan disebabkan karena intensitas difraksi dari fase YSZ lebih kuat daripada fase LSO. Begitupun pada Gambar 2.3 (b), komposit YSZ-LSO dalam bentuk pelet yang sudah disinter sulit untuk bisa mendeteksi puncak difraksi dari fase LSO pada pola difraksi kompositnya. Untuk mengetahui deteksi terhadap puncak LSO, maka dilakukan pembesaran pada daerah  $2\theta$  dari



rentang  $24^\circ$  sampai  $52^\circ$  dalam spektrum XRD-nya pada komposit YSZ-LSO yang sudah disinter seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.3 (c). Dari gambar tersebut dapat dilihat puncak fase LSO terdeteksi pada pola difraksi kompositnya. Hal ini mengindikasikan bahwa komposit YSZ-LSO telah terbentuk dengan dibuktikan oleh keberadaan masing-masing senyawa penyusunnya yaitu YSZ dan LSO pada pola difraksi XRD komposit tersebut (Chao-Feng *et al.*, 2012).

### 2.1.3 Konduktivitas Ionik

Hantaran listrik atau disebut juga konduktivitas listrik timbul karena adanya migrasi elektron atau migrasi ion. Konduktivitas elektronik adalah konduktivitas listrik yang disebabkan migrasi elektron-elektron. Sedangkan konduktivitas ionik adalah konduktivitas listrik yang terjadi karena migrasi ion-ion. Dalam batasan tertentu, migrasi ion tidak dapat terjadi dalam kebanyakan padatan yang memiliki ikatan ionik dan ikatan kovalen. Atom-atom cenderung tetap pada posisi kisinya dan hanya dapat berpindah melalui cacat kristal. Dalam hal ini, hanya pada saat temperatur tinggi konduktivitas dapat terjadi, karena pada kondisi ini konsentrasi cacat menjadi semakin besar dan atom-atom memiliki cukup energi termal. Ketergantungan konduktivitas ionik terhadap temperatur dinyatakan oleh persamaan Arrhenius:

$$\sigma = A \exp ( -E/(kT) )$$

dengan E adalah energi aktivasi, k adalah konstanta gas, dan T adalah temperatur absolut.

Dalam material padat, konduktivitas kristal biasanya dinyatakan dalam konduktivitas spesifik ( $\sigma$ ). Nilai konduktivitas spesifik diberikan oleh persamaan:

$$\sigma = \sum n_i e_i \mu_i$$

dengan  $n_i$  adalah jumlah pembawa muatan spesifik,  $e_i$  adalah muatan elektron ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) atau ion, dan  $\mu_i$  adalah mobilitas elektron atau ionik. Batas nilai konduktivitas spesifik untuk digolongkan sebagai suatu jenis material tertentu diberikan dalam tabel di bawah ini.

Tabel 2.1 Batas nilai konduktivitas spesifik untuk karakteristik material (Ismunandar, 2006).

Jenis Konduksi	Material	$\sigma$ ( $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
Konduksi Ionik	Kristal ionik	$< 10^{-18} - 10^{-4}$
	Elektrolit padat	$10^{-3} - 10$
	Elektrolit cair	$10^{-3} - 10$
Konduksi elektronik	Logam	$10 - 10^5$
	Semikonduktor	$10^{-5} - 10^{-2}$
	Insulator	$< 10^{-12}$

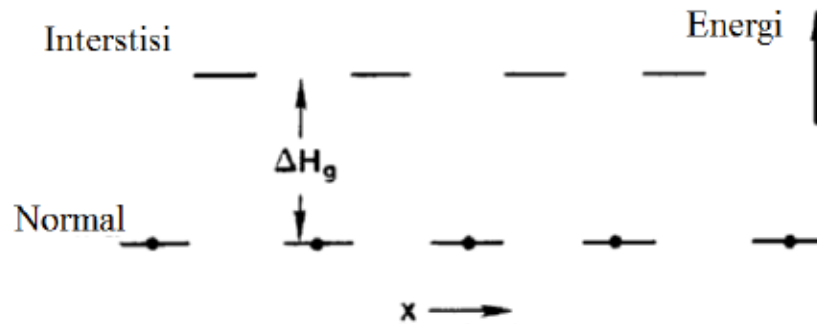
Di dalam struktur padatan, ion-ion umumnya terperangkap dalam kedudukan kisinya. Meskipun ion-ion tersebut masih dapat bervibrasi terus pada kisinya, namun ion-ion itu jarang yang mempunyai energi termal untuk berpindah dari kedudukan kisinya. Jika ion-ion tersebut dapat berpindah ke kedudukan kisi yang berdekatan, maka padatan kristal tersebut memiliki konduksi ionik. Konduksi ionik lebih mudah terjadi pada temperatur lebih tinggi, terutama pada kristal yang mempunyai defek. Syarat minimum yang harus dipenuhi agar terjadi konduksi ionik adalah adanya posisi kosong dan ion-ion yang berdekatan dapat meloncat ke posisi kosong tersebut atau adanya sejumlah ion dalam posisi interstisi yang dapat meloncat ke posisi interstisi yang berdekatan. Pada temperatur lebih tinggi,

konduksi ion lebih mudah karena ion-ion mempunyai energi termal dan vibrasi lebih besar. Konduksi ion akan lebih mudah lagi jika pada temperatur tinggi timbul defek (cacat) dengan konsentrasi yang lebih tinggi (Mariwy *et al.*, 2012).

Konduktivitas ionik dapat terjadi dalam padatan bila terjadi pelelehan sub kisi kristal atau dilakukan doping pada kristal. Berdasarkan komposisinya, material konduktor ionik dibedakan menjadi senyawa stoikiometris (seperti  $\alpha\text{AgI}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ), senyawa non-stoikiometris (seperti  $12\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ), dan senyawa doping (seperti  $x\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ ). Pada senyawa stoikiometris dan non-stoikiometris cacat merupakan intrinsik struktur kristal. Sedangkan pada senyawa doping cacat dihasilkan untuk menjaga kenetralan muatan sebagai akibat substitusi ion aliovalen. Cacat pada kristal dikelompokkan menjadi cacat intrinsik dan cacat ekstrinsik. Pada kristal ionik murni, hilangnya kation dan anion dari kisi kristalnya akan menciptakan cacat intrinsik atau dengan kata lain menciptakan cacat Schottky atau disebut juga cacat Schottky-Wagner, seperti cacat yang terdapat pada kristal  $\text{NaCl}$ . Konduktivitas ionik  $\text{NaCl}$  bergantung pada adanya kekosongan kation yang pergerakannya bergantung pada kemurnian dan kondisi termalnya. Kekosongan dapat diciptakan dengan cara sederhana seperti memanaskan sampel. Beberapa kekosongan akan muncul dalam kesetimbangan termodinamika, naik secara eksponensial seiring naiknya suhu. Sifat ini merupakan sifat intrinsik  $\text{NaCl}$ . Sifat intrinsik ini juga bisa terjadi pada garam lain seperti  $\text{KCl}$  dan  $\text{KI}$ . Perbedaan ukuran antara kation dan anion yang besar juga bisa menciptakan cacat yang disebut cacat Frenkel. Ruangan kosong yang tidak terisi disebut sisi selitan atau interstisi, contohnya terdapat pada  $\text{AgCl}$ , interstisi ion-ion  $\text{Ag}^+$  yang bercampur dengan kekosongan ion  $\text{Ag}^+$ . Ion  $\text{Ag}^+$

interstisi dikelilingi oleh empat ion  $\text{Ag}^+$  dan ion  $\text{Cl}^-$  yang berdekatan. Mungkin ada beberapa interaksi kovalen antara  $\text{Ag}^+$  interstisi dengan empat ion  $\text{Cl}^-$  tetangga yang bertindak untuk menstabilkan cacat dan membentuk cacat Frenkel. Selain cara intrinsik, cara lain menciptakan cacat adalah dengan cara ekstrinsik yaitu dengan penambahan pengotor aliovalen. Kekosongan akan muncul untuk mempertahankan keseimbangan muatan. Misalnya pada penambahan sejumlah  $\text{MnCl}_2$  pada  $\text{NaCl}$  untuk membentuk larutan padat  $\text{Na}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{V}_x\text{Cl}$ , untuk masing masing ion  $\text{Mn}^{2+}$  terdapat suatu kekosongan kation (West, 1989).

Mekanisme konduksi ion-ion dalam kristal dapat dibagi dalam tiga jenis yaitu, mekanisme kekosongan (*vacancy mechanism*), mekanisme selitan (*interstitial mechanism*), dan mekanisme kekosongan-selitan (*interstitialcy mechanism*). Mekanisme kekosongan biasa terjadi pada material dengan cacat Schottky, sedangkan mekanisme selitan terjadi pada material yang memiliki cacat Frenkel. Menciptakan cacat pada padatan melibatkan energi celah ( $\Delta H_g$ ). Pada kebanyakan padatan ionik,  $\Delta H_g$  tidak bergantung suhu di bawah suhu terjadinya difusi, maka konduksi ion memerlukan suhu mendekati suhu difusinya untuk memindahkan ion dari posisi normal ke posisi interstisi. Konduksi ion tidak akan terjadi pada posisi normal bila semua tempat terisi penuh dan tidak akan ada pergerakan ion pada posisi interstisi bila posisi interstisi tidak terisi ion, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Perbedaan energi celah ion ( $\Delta H_g$ ) pada senyawa stokiometris, titik hitam menunjukkan sisi yang terisi (Goodenough, 2003).

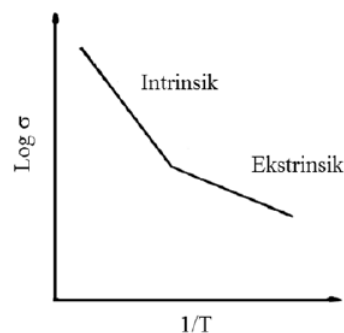
Material dengan konduktivitas ionik tinggi dan rendah dibedakan oleh jumlah ion bergerak dan energi pengaktifan untuk terjadinya hantaran. Material dengan konduktivitas tinggi, memiliki sejumlah ion yang mudah berpindah dari posisi satu ke posisi kekosongan dengan energi yang hampir sama. Pada material dengan konduktivitas tinggi (*fast ionic conductor*), ion bergerak tidak dihasilkan oleh aktivitas termal, maka sebagian besar energi pengaktifan digunakan untuk memindahkan cacat bukan menciptakan cacat (Farrington, 1981). Akibatnya energi pengaktifan yang dihasilkan kecil, sehingga material seperti ini bisa menghasilkan konduktivitas ionik tinggi pada suhu lebih rendah.

#### 2.1.4 Spektroskopi Impedansi

Spektroskopi impedansi merupakan metode pengukuran untuk mengkarakterisasi sifat-sifat listrik suatu material dan sifat antar mukanya dengan elektroda. Metode ini bisa digunakan untuk mengetahui dinamika spesi bermuatan yang bergerak dalam fasa ruah atau pada antarmuka suatu material padatan atau

cairan baik itu yang bersifat ionik, semikonduktor, campuran ionik-elektronik maupun isolator.

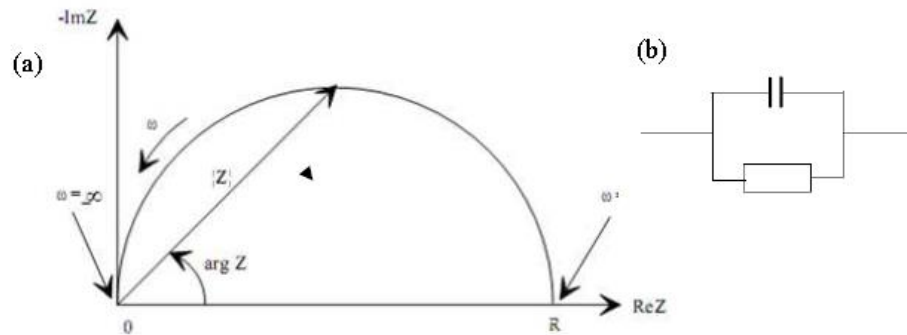
Berdasarkan kajian struktur dan mikrostruktur elektrolit pada penelitian sebelumnya dan didukung dengan literatur, struktur dan mikrostruktur elektrolit dapat mempengaruhi impedansinya. Pengukuran spektroskopi impedansi elektrolit hasil sintesis dilakukan untuk menentukan nilai konduktivitas ionik elektrolitnya. Data yang diperoleh dari spektroskopi impedansi diolah dengan menggunakan perangkat lunak *Zview*, sehingga diperoleh harga impedansi totalnya ( $R$ ), dan konduktivitasnya dapat ditentukan. Plot antara  $\sigma$  terhadap  $1/T$  menghasilkan plot kurva Arrhenius, dari kemiringan plotnya diperoleh harga  $E_a$  (energi pengaktifan) konduktivitas ionik elektrolit.



Gambar 2.5 Plot kurva  $\log \sigma$  terhadap suhu  $1/T$ , yang menggambarkan pembentukan kekosongan secara intrinsik dan ekstrinsik (Maulson&Herbert, 2003).

Hubungan antara pengaktifan dan pembentukan kekosongan secara intrinsik serta ekstrinsik ditunjukkan pada Gambar 2.5. Kemiringan kurva pada suhu tinggi menyatakan energi yang diperlukan untuk membuat dan memindahkan cacat instrinsik. Daerah kemiringan kurva yang lebih landai menunjukkan energi yang

diperlukan untuk memindahkan cacat saja. Energi pengaktifan pada daerah ekstrinsik lebih kecil daripada energi pada daerah intrinsik.

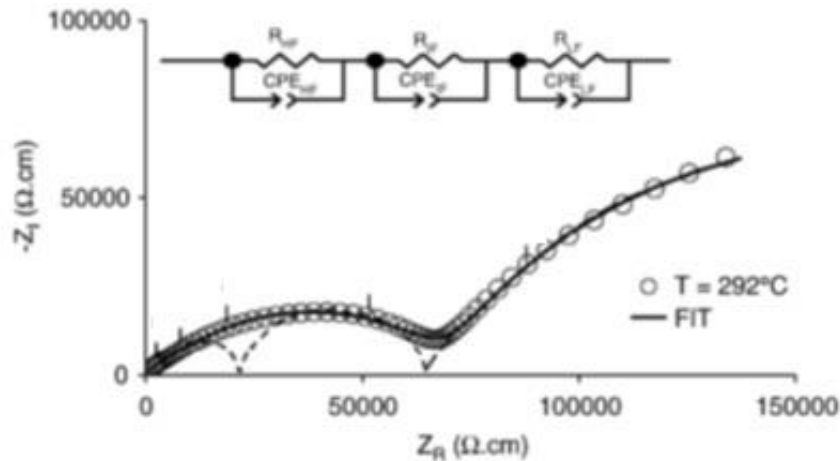


Gambar 2.6 (a) Plot Nyquist, plot antara  $Z$  riil pada sumbu  $x$  dan  $Z$  imajiner pada sumbu  $y$ , (b) sirkuit listrik sederhana untuk plot Nyquist.

Pada plot Nyquist impedansi dapat direpresentasikan sebagai vektor (panah) panjang  $|Z|$ . Sudut antara vektor dan sumbu  $X$ , biasanya disebut “fase sudut”,  $\varphi$  ( $=\arg Z$ ). Frekuensi yang digunakan saat pengukuran tidak dapat ditentukan dengan plot Nyquist. Setengah lingkaran (semicircle) merupakan karakteristik “*time constant*”. Plot spektra impedansi terdiri atas beberapa bentuk setengah lingkaran, tetapi sering juga hanya sebagian dari setengah lingkaran yang terlihat. Spektrum impedansi dianalisis dengan mencocokkannya dengan model rangkaian ekuivalen listrik. Sebagian besar sirkuit elemen dalam model adalah resistor, kapasitor, dan induktor.

Spektro impedansi sudah digunakan untuk mengkarakterisasi sifat konduktivitas oksida apatit lantanum silikat oleh peneliti sebelumnya (Brisse *et al.*, 2007). Pengukuran impedansi biasanya dilakukan pada apatit yang memiliki densitas tinggi. Hasil pengukuran biasanya ditampilkan sebagai plot Nyquist, plot

antara  $Z$  riil dan  $Z$  imajiner. Sebagai contoh hasil sintesis reaksi kimia padat ditunjukkan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Plot impedansi apatit  $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$  pada  $292\text{ }^\circ\text{C}$ . Bentuk lingkaran pada kurva adalah diagram Nyquist dan garis hitam adalah hasil fittingnya (Brisse *et al.*, 2007).

Respon elektrokimia apatit  $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$  dapat digambarkan dengan sirkuit listrik setara yang terdiri atas tiga susunan seri  $R//CPE$ . Frekuensi rendah susunan  $R//CPE$  dengan kapasitansi sekitar  $10^{-6}\text{ F cm}^{-2}$  merupakan respon dari elektrokimia elektroda platinum.

Sementara itu susunan  $R//CPE$  pada frekuensi tinggi dan sedang berkorelasi dengan nilai kapasitansi yang masing-masing adalah  $10^{-11}\text{ F cm}^{-2}$  dan  $10^{-9}\text{ F cm}^{-2}$ . Spektra impedansi frekuensi tinggi dan sedang merupakan kontribusi dari sifat ruah (*bulk*) dan fasa antar butir (*grain boundary*). Spektra impedansi pada frekuensi tinggi ( $10^6\text{ Hz}$ ) dan rendah ( $10^2\text{ Hz}$ ) terlihat sedikit overlap, dan seringkali sulit memisahkan antara konduktivitas *bulk* dan *grain boundary*-nya dengan baik.

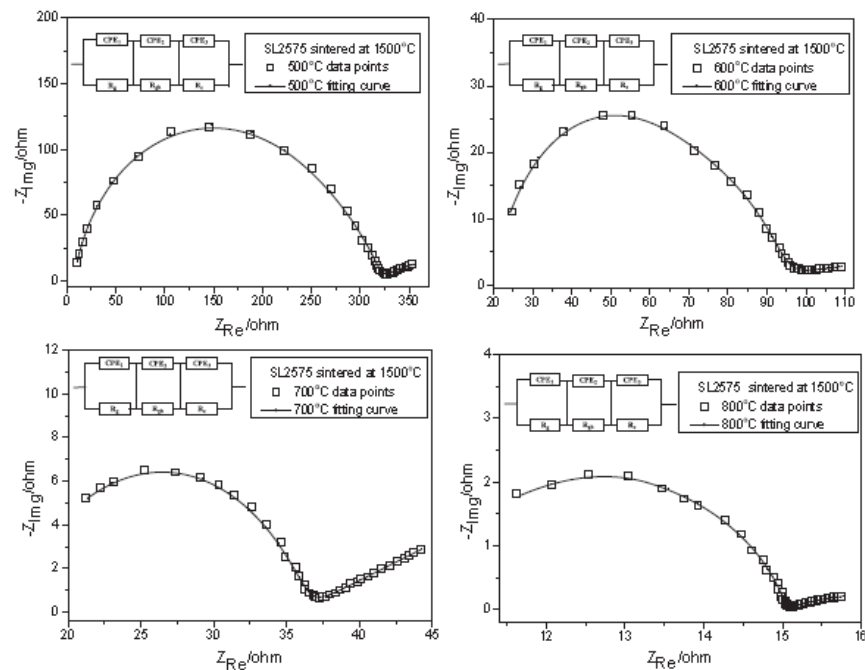


Dengan demikian konduktivitas total ditentukan dari nilai konduktivitas *bulk* dan *grain boundary*-nya (Brise *et al.*, 2007).

Pada penelitian ini spektroskopi impedansi merupakan bagian karakterisasi yang dilakukan pada elektrolit hasil sintesis, untuk menentukan konduktivitasnya. Seperti yang dilaporkan penelitian sebelumnya (Nakayama *et al.*, 1995), (Brise *et al.*, 2007), karakterisasi ini dapat memberikan informasi apakah oksida apatit hasil sintesis merupakan konduktor ion yang baik atau bukan (Noviyanti *et al.*, 2012).

Dari analisis spektrum impedansi beberapa apatit seperti yang telah disebutkan di atas, pada umumnya semuanya memiliki sifat yang sama yaitu memiliki tiga *semicircle* dengan model sirkuit listrik yang cocok adalah seri tiga rangkaian R//CPE. Adanya bagian pada frekuensi tinggi dan rendah menunjukkan bahwa material apatit merupakan konduktor ionik.

Adapun material komposit yang salah satu komponennya terdiri atas apatit, seperti  $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$  (SDC) -  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (LSO) yang telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (Yin *et al.*, 2014). Pada Gambar 2.8 diperlihatkan hasil *fitting* spektro impedansi untuk komposit SDC-LSO pada variasi suhu operasi ( 500, 600, 700, dan 800 °C ) yang disinter pada suhu 1500 °C. Hasilnya, pada daerah frekuensi tinggi dan menengah ( $10^6$ - $10^3$  Hz) diperlihatkan oleh grafik *semicircle* yang merupakan hasil pengukuran nilai resistansi dari bagian *grain* dan *grain boundary* dan pada daerah frekuensi rendah ( $10^2$ - $10^1$  Hz) diperlihatkan fase *interfase* yang merupakan hasil pengukuran nilai resistansinya terhadap elektroda. Peningkatan suhu operasi menyebabkan nilai hambatan real semakin kecil, sehingga nilai konduktivitasnya pun akan semakin besar.



Gambar 2.8 Plot impedansi apatit komposit SDC-LSO pada variasi suhu operasi. Bentuk lingkaran pada kurva adalah diagram Nyquist dan garis hitam adalah hasil fittingnya (Yin *et al.*, 2014).

## 2.2 Kerangka Pemikiran

Material dalam komponen SOFC yang paling mempengaruhi terhadap kualitas SOFC itu sendiri adalah elektrolit. Mencari elektrolit dengan konduktivitas tinggi merupakan tantangan tersendiri sehingga sel bahan bakar sangat layak beroperasi pada suhu menengah (Fergus, 2006). Material apatit unsur tanah jarang baru-baru ini telah diteliti dan diketahui memiliki konduktivitas ion oksigen yang cukup tinggi, sehingga berpotensi untuk digunakan sebagai ion oksida konduktor pada suhu di bawah 600 °C (Laghzizil *et al.*, 2000, Masubuchi *et al.*, 2004, Sansom *et al.*, 2004, Sansom *et al.*, 2005). Ion oksigen yang berada pada saluran konduksi dalam struktur apatit sangat memungkinkan material ini memiliki konduktivitas

tinggi, sehingga apatit memungkinkan digunakan sebagai elektrolit yang dapat beroperasi pada suhu menengah (Panteix *et al.*, 2006).

Umumnya ada beberapa cara untuk meningkatkan konduktivitas suatu konduktor supaya bisa beroperasi pada suhu yang lebih rendah. Metode komposit merupakan salah satu metode yang efektif untuk meningkatkan konduktivitas dan stabilitas suatu konduktor. Pada penelitian ini elektrolit apatit berbasis lantanum silikat (LSO) dipadukan dengan elektrolit lain yang juga dikenal memiliki konduktivitas tinggi juga yaitu YSZ (*yttria-stabilised zirconia*) untuk membentuk suatu komposit. Selain memiliki konduktivitas tinggi elektrolit komposit ini memerlukan suhu sintering lebih rendah untuk menjadi membran yang memiliki densitas tinggi.

Peneliti sebelumnya (Chao-Feng *et al.*, 2012) melakukan variasi komposisi komposit (YSZ-4LSO, YSZ-6LSO). Namun dalam pelaporan hasil XRD puncak difraksi dari fase LSO-nya sulit untuk dideteksi atau ditemukan, sehingga membutuhkan penelitian lebih lanjut untuk memperbaiki hasil sintesis kompositnya. Oleh karena itulah, dilakukan sintesis komposit dengan mengubah variasi komposisinya (LSO-YSZ : 9:1; 8:2; dan 7:3) untuk menghasilkan komposit yang lebih baik.

Dari paparan di atas, jelas terlihat bahwa kebaruan dalam penelitian ini adalah melakukan sintesis dan karakterisasi komposit LSO-YSZ (9:1; 8:2; dan 7:3) sebagai elektrolit sel bahan bakar oksida padat. Perbedaan dengan yang dilaporkan sebelumnya (Chao-Feng *et al.*, 2012) adalah pada penggunaan pereaksi awal, kondisi reaksi, metode sintesisnya dan variasi komposisinya.

### 2.3 Hipotesis

Berdasarkan kerangka pemikiran di atas, maka diajukan beberapa hipotesis sebagai berikut :

1. Komposit LSO dan YSZ dapat dihasilkan dengan perbandingan komposisi (9:1; 8:2; dan 7:3).
2. Pengaruh material komposit LSO-YSZ (9:1; 8:2; dan 7:3) terhadap perubahan konduktivitasnya dapat diketahui.

## BAB 3

### BAHAN DAN METODE PENELITIAN

#### 3.1 Bahan dan Alat Penelitian

##### 3.1.1 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah Natrium Hidroksida (NaOH; Merck KgaA 99 %), Lantanum Oksida ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ; Sigma-Aldrich 99,999%), Natrium Silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; Sigma 97%), *Yttria Stabilized Zirconia* (YSZ; TZ-8YS TOSOH), air demineralisasi, dan kertas whatman. pasta perak (Ag). Semua bahan yang digunakan memiliki kualitas proanalisis.

##### 3.1.2 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian adalah autoklaf CIT-HTC230-V100 Col-Int Tech 100 mL, oven, furnace, alat penekan SHIMAZU dan cetakan pembuat pelet, *Mixer* KS250 basic IKA Labortechnik, *X-Ray Diffraction* (XRD) Bruker D8 Advance, TM3000-EDX Hitachi, LCR meter (GW Instek 61056) serta alat-alat gelas yang umum digunakan di laboratorium.

## 3.2 Metode Penelitian

### 3.2.1 Sintesis Apatit

Sebelum digunakan, 0,8197 gram  $\text{La}_2\text{O}_3$  dikalsinasi pada suhu  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  selama 10 jam untuk dekarbonasi, kemudian digerus menggunakan mortal dan pestel untuk menghaluskan butirnya. Sebanyak 0,1953 gram  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  yang sudah ditimbang kemudian dilarutkan dalam 50 mL  $\text{NaOH}$  3 M, selanjutnya diaduk menggunakan pengaduk magnet. Campuran  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dan serbuk  $\text{La}_2\text{O}_3$  dimasukkan ke dalam autoklaf dan dipanaskan dalam oven pada suhu  $200\text{ }^\circ\text{C}$  selama 3 hari. Kemudian LSO yang terbentuk disaring dengan kertas Whatman dan endapannya dicuci dengan air bebas ion, dikeringkan dalam oven pada suhu  $120\text{ }^\circ\text{C}$  selama 24 jam untuk menghilangkan air.

Tabel 3.1 Massa bahan pereaksi untuk satu gram senyawa target.

Senyawa Target	Bahan Utama	
	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	0,8197 g	0,1953 g

### 3.2.2 Sintesis Komposit LSO-YSZ

Sebanyak 0,1597 gram YSZ dimasukkan ke dalam senyawa LSO 0,9132 g (membentuk perbandingan komposisi 9LSO-YSZ). Kemudian campuran kedua senyawa tersebut digerus menggunakan *ball mill agate* selama 60 menit. Setelah tercampur secara merata, dibuat pelet dengan tekanan sebesar  $50\text{ kg/m}^2$ , diameter 0,8 cm, dan tebal 0,2 cm. Pelet tersebut disinter pada suhu  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  selama 3 jam dan diukur dimensinya dengan menggunakan mikrometer setelah didinginkan. Prosedur tersebut diulang untuk komposisi 8:2 dan 7:3.

Tabel 3.2 Massa bahan pereaksi untuk satu gram senyawa target.

Senyawa Target	Bahan Utama	
	$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$
$(\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26} - \text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925})$		
1,0729 g (9:1)	0,9132 g	0,1597 g
1,1335 g (8:2)	0,8882 g	0,2453 g
1,0249 g (7:3)	0,7203 g	0,3046 g

### 3.2.3 Difraksi Sinar X

Sebanyak kira-kira 0,5 g sampel diletakkan pada sampel *holder* lalu dilewatkan sinar Cu-K $\alpha$ . Data difraksi diambil pada sudut  $2\theta$  dalam rentang  $20^\circ$  sampai  $80^\circ$  dengan kecepatan  $2^\circ$  per menit. Pola difraksi yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan pola difraksi standar yang diperoleh dari data *Inorganic Crystal Structure Data* (ICSD). Untuk memperoleh data sistem kristal dan parameter sel, pola difraksi data kemudian dibandingkan dengan menggunakan program komputer ORIGIN (Noviyanti *et al.*, 2012). Proses membandingkan antar pola difraksi dilakukan dengan memasukkan data pola difraksi standar (diperoleh dari program *Find It*) sebagai pembandingnya (Noviyanti *et al.*, 2012). Proses membandingkan antar pola difraksi juga dilakukan terhadap senyawa komposit yang diperoleh dengan senyawa penyusunnya, yaitu LSO dan YSZ.

### 3.2.4 Pengukuran Impedansi

Untuk memberikan sifat konduktor, pada permukaan pelet diberi lapisan pasta perak yang dihubungkan dengan kawat platina sebagai pengumpul arus listrik. Kawat konduktor dihubungkan dengan elektroda pembanding dan elektroda pembantu pada satu sisi permukaan dan permukaan lainnya. Rangkaian ini

disambungkan ke alat spektroskopi impedansi (LCR meter GW Instek 61056), frekuensi terendah yang digunakan adalah 20 Hz dan frekuensi tertinggi adalah 5 MHz, tegangan 1 V pada rentang suhu 300 - 700°C. Dari hasil pengukuran spektroskopi impedansi dapat diketahui Z real dan Z imajiner (setelah dikalikan dengan frekuensi yang digunakan). Untuk mengetahui impedansi totalnya (impedansi dari fasa *bulk* dan fasa *grain boundary*) data Z real, Z imajiner dan frekuensi kemudian dianalisis dengan perangkat lunak *Zview* (Noviyanti *et al.*, 2012).

### **3.2.5 Morfologi Permukaan Senyawa Komposit**

Preparasi sampel untuk karakterisasi dengan TM-EDX dimulai dengan pembuatan pelet dengan ketebalan tertentu, kemudian pelet disinter pada suhu 1450°C. Bagian permukaan pelet yang lebih halus dipilih untuk bagian atasnya, kemudian bagian bawah pelet ditempelkan pada dudukan preparat dengan perekat tertentu. Pada bagian atas dilapisi (*coating*) dengan lapisan tipis karbon untuk memberi sifat konduktor. Setelah dipreparasi sampel dimasukkan ke tempat sampel pada alat TM-EDX. Karakterisasi dengan alat ini diperoleh foto mikrograf oksida yang dapat memberikan informasi tentang morfologi butiran, sebarannya butir dan ukuran butir serbuk serta komposisi penyusun senyawa kompositnya.



### **3.3 Waktu dan Tempat Penelitian**

Penelitian ini dilakukan pada bulan September 2013 sampai dengan Juni 2014 di Laboratorium Kimia Anorganik; Jurusan Kimia Universitas Padjadjaran, Laboratorium Fisika Material; BATAN Bandung, dan Laboratorium Instrumentasi Fakultas Teknik Kimia; Institut Teknologi Bandung.

## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini dipaparkan hasil penelitian dan pembahasan mengenai sintesis dan karakterisasi senyawa komposit LSO-YSZ. Paparan dibagi dalam tiga bagian utama yaitu: (i) Sintesis apatit  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , (ii) Sintesis komposit  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}\text{-Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  (LSO-YSZ) dengan variasi komposisi, dan (iii) karakterisasi komposit  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}\text{-Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  (LSO-YSZ) dan perbandingannya dengan senyawa penyusunnya, yaitu LSO dan YSZ.

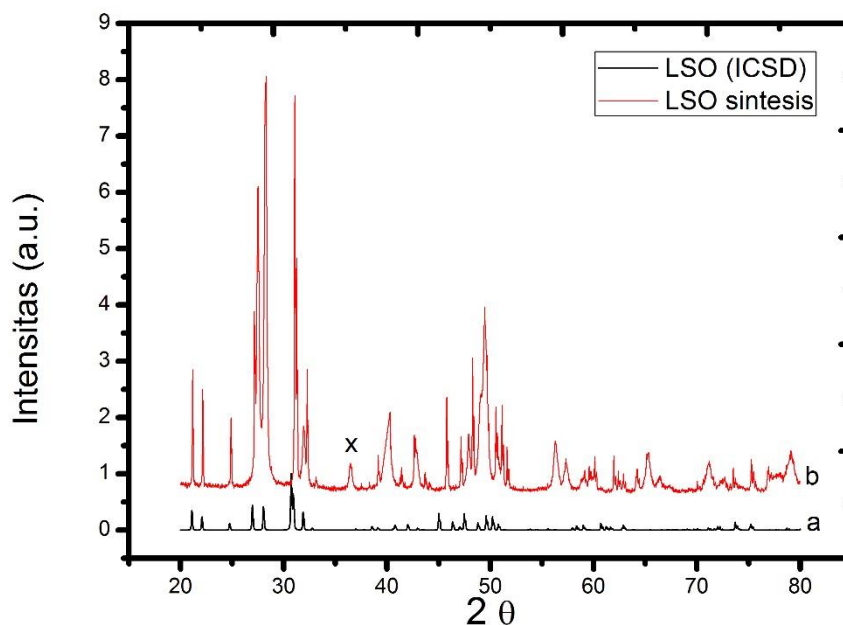
#### 4.1 Sintesis Apatit

Penelitian ini dimulai dengan sintesis oksida apatit  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  dengan metode hidrotermal. Struktur dan sifat konduktivitas apatit ini akan digunakan sebagai pembanding bagi struktur dan sifat konduktivitas senyawa komposit LSO-YSZ.

Metode sintesis apatit pada penelitian ini diadopsi dari metode penelitian yang digunakan oleh peneliti sebelumnya (Noviyanti *et al.*, 2012). Dilakukan modifikasi suhu sinter apatit lantanum silikat (1600 °C menjadi 1450 °C). Hal ini dilakukan untuk melakukan efisiensi energi yang dikeluarkan dan melihat pengaruhnya terhadap hasil sintesis.

Agar diperoleh oksida apatit dengan kemurnian tinggi, digunakan bahan pereaksi dengan kemurnian tinggi (derajat kemurnian bahan dituliskan pada BAB III). Pereaksi yang digunakan adalah oksida  $\text{La}_2\text{O}_3$  sebagai sumber unsur lantanum serta  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  sebagai sumber unsur silikon. Sebelum digunakan, oksida  $\text{La}_2\text{O}_3$

dikalsinasi pada 1100 °C selama 10 jam, karena oksida ini bersifat higroskopis dan dapat menyerap karbon dioksida. Reaksi sintesis oksida apatit dilakukan selama tiga hari pada 200 °C. Kemudian padatan oksida yang dihasilkan dikeringkan dengan pemanasan di dalam oven pada 120 °C untuk menghilangkan molekul air, selanjutnya dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X. Pola difraksi sinar-X oksida LSO hasil sintesis hidrotermal dibandingkan dengan pola difraksi sinar-x oksida LSO untuk komposisi sama yang diperoleh ICSD (Noviyanti *et al.*, 2012).



Gambar 4.1 Difraktogram (a)  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  hasil reaksi kimia padat, ICSD No.158963, (b) oksida apatit hasil sintesis hidrotermal dengan reaktan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dalam larutan  $\text{NaOH}$  3 M pada 200 °C selama 72 jam yang telah dipanaskan pada 120 °C dan disinter pada 1450 °C, x menunjukkan puncak untuk fasa ikutan.

Berdasarkan pola difraksi sinar-x pada Gambar 4.1 pola difraksi pada Gambar 4.1 (b) terlihat puncak-puncak difraksi pada daerah  $2\theta$  sebesar 21,1°; 22°; 24,7°;

27,2°; 28,1°; 30,6°; 30,9°; 31,8°; 39°; 41°; 41,9°; 44,9°; 46,3°; 47,4°; 48,8°; dan 49,6° yang menunjukkan adanya puncak-puncak dari oksida apatit lantanum silikat. Pola difraksi ini sesuai dengan pola difraksi  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (ICSD No.158963). Sehingga dari hasil proses membandingkan antar pola difraksi tersebut dapat disimpulkan bahwa sintesis pada kondisi reaksi pemanasan 200 °C selama 72 jam dengan mineraliser NaOH 3 M juga dapat dihasilkan oksida apatit.

Seperti yang telah dipaparkan pada tinjauan pustaka, mekanisme pembentukan oksida dengan metoda hidrotermal terjadi dalam dua tahap (Lalena *et al.*, 2008). Tahap pertama adalah reaksi hidrolisis lantanum oksida yang terjadi dengan cepat dan menghasilkan hidroksida logam. Lantanum hidroksida yang terbentuk kemudian bereaksi dengan natrium metasilikat membentuk senyawa hidroksida antara yang kemudian diikuti tahap proses dehidrasi untuk pembentukan oksida apatit.

Fasa sekunder ( $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ) hampir selalu ditemukan pada reaksi pembentukan  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , sangat dimungkinkan terbentuk sesuai dengan diagram fasa untuk  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Li&Z.Thang, 1999). Secara termodinamika fasa  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  lebih stabil daripada apatit  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  pada suhu dibawah 1600 °C (Vincent *et al.*, 2007), sehingga fasa  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  hampir selalu ditemukan dalam hasil sintesis  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ .

## 4.2 Sintesis dan Karakterisasi Komposit LSO-YSZ

Pembuatan komposit LSO-YSZ ini prinsipnya menggunakan reaksi kimia padatan. Pada penelitian ini, LSO yang digunakan adalah lantanum silikat ( $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ) yang dihasilkan dari metode hidrotermal. Sedangkan untuk YSZ

( $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925}$ ) diperoleh dari YSZ komersial (TZ-8YS TOSOH). Adapun perbandingan komposisi LSO dan YSZ pada komposit ini adalah 9:1; 8:2; dan 7:3. Komposisi LSO dibuat lebih besar karena fokus penelitian ini adalah terhadap apatit (LSO) bukan terhadap YSZ yang sudah komersial. Penambahan YSZ bertujuan untuk memperbaiki kualitas dari LSO yang masih memiliki sifat mekanik yang rapuh. Penambahan YSZ juga diharapkan dapat menurunkan suhu sintering pada proses pembuatannya. Hal lain juga dikarenakan peneliti sebelumnya (Chao-Feng *et al.*, 2012) sudah melakukan sintesis komposit YSZ-LSO dengan variasi jumlah komposisi apatitnya.

Setelah dilakukan perhitungan dan penimbangan sesuai dengan yang ditunjukkan pada Tabel 3.2, semua reaktan digerus sampai homogen menggunakan *ball milling agate*. Metode ini dipilih, karena lebih mudah dan efisien, selain juga dikhawatirkan jika ditambahkan pereaksi lain akan menyebabkan produk komposit terkontaminasi atau tidak murni ketika dihasilkan.

Setelah tercampur secara merata, dibuat pelet dengan tekanan sebesar 50  $Kg/m^2$ , diameter 0,8 cm, dan tebal 0,2 cm. Nilai tekanan yang diberikan nampaknya lebih baik jika ditingkatkan. Hal ini dikarenakan tekanan yang lebih besar akan menyebabkan ukuran dan posisi butir lebih kompak, sehingga densitas bisa meningkat dan nilai konduktivitas pun akan meningkat pula.

Pelet yang sudah ditekan, kemudian disinter pada suhu 1450 °C selama 3 jam agar komposit terbentuk dengan densitas yang baik. Pada penelitian ini, suhu sintering diturunkan dari 1600 °C menjadi 1450 °C. Hal ini bertujuan untuk melakukan efisiensi energi dalam proses pemanasan. Namun ternyata penurunan

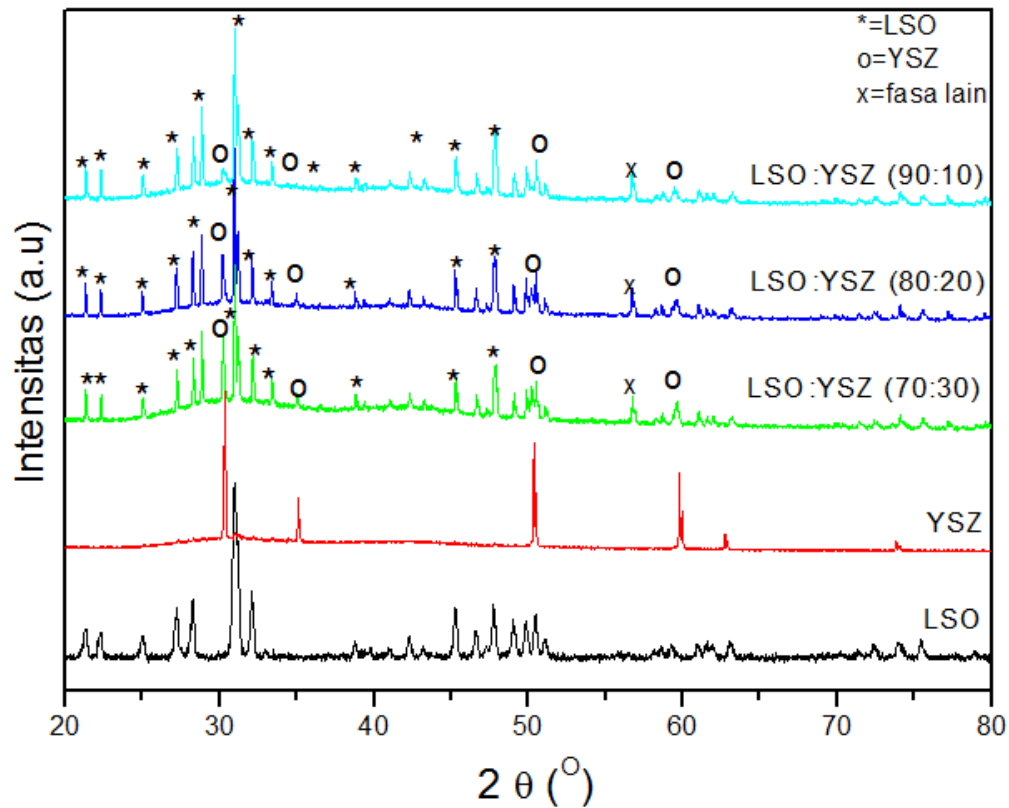
suhu sinter ini cukup mempengaruhi terhadap densitas LSO dan YSZ dan tentunya akan berpengaruh terhadap densitas kompositnya.

Tabel 4.1 Dimensi pelet yang sudah disinter pada 1450 °C selama 3 jam.

<b>Besaran / Satuan</b>	<b>LSO</b>	<b>YSZ</b>	<b>LSO-YSZ 9:1</b>	<b>LSO-YSZ 8:2</b>	<b>LSO-YSZ 7:3</b>
Massa / g	0,2592	0,3005	0,2843	0,3118	0,3060
Jari-jari / cm	0,3945	0,3235	0,3865	0,3820	0,3775
Tebal / cm	0,1380	0,1570	0,1440	0,1580	0,1540
Volume / cm <sup>3</sup>	0,0674	0,0516	0,0675	0,0724	0,0689
Rapat massa / gcm <sup>-3</sup>	3,8435	5,8246	4,2091	4,3069	4,4406
Luas Permukaan / cm <sup>2</sup>	0,4891	0,3289	0,4695	0,4586	0,4479

Tabel 4.1 menunjukkan bahwa rapat massa (densitas) komposit LSO-YSZ (7:3) memiliki nilai yang lebih tinggi dibandingkan dengan komposit yang lain. Penjelasan lebih lanjut mengenai densitas akan dideskripsikan pada pembahasan hasil karakterisasi mikrostruktur dan morfologi kompositnya.

Langkah selanjutnya yang paling penting dalam proses sintesis komposit ini adalah melakukan konfirmasi terhadap kristal yang terbentuk dari proses sintesis menggunakan analisis instrumen XRD. Oleh karena itu pelet yang sudah terbentuk dikarakterisasi dengan XRD Bruker D8 Advance pada rentang  $2\theta$  dari  $20^\circ$  sampai dengan  $80^\circ$ . Untuk mengetahui apakah komposit LSO-YSZ yang disintesis telah terbentuk, maka dilakukan proses membandingkan antar pola difraksi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2



Gambar 4.2 Pola difraksi LSO, YSZ, dan komposit LSO:YSZ (70:30), LSO:YSZ (80:20) dan LSO:YSZ (90:10)

Pada Gambar 4.2 ditunjukkan bahwa komposit LSO-YSZ telah terbentuk pada semua variasi komposisi penyusunnya dengan intensitas yang berbeda-beda. Tanda (\*) menunjukkan fasa LSO, (o) menunjukkan fasa YSZ, dan (x) menunjukkan fase ikutan (sekunder) yang lain.

Dalam Gambar 4.2 tersebut dapat dilihat bahwa puncak-puncak khas dari LSO dan YSZ muncul pada komposit yang disintesis pada semua variasi komposisi penyusunnya. Hasil ini terlihat lebih baik dibandingkan dengan hasil penelitian sebelumnya (Chao-Feng *et al.*, 2012) yang menunjukkan bahwa fasa LSO tidak terdeteksi dikarenakan intensitas YSZ yang mendominasi. Hasil penelitian ini

menunjukkan pada semua variasi kompositnya terdeteksi kedua pola difraksi yang khas, baik itu dari fasa LSO maupun fasa YSZ terutama pada rentang  $2\theta$  diantara  $25^\circ$  sampai dengan  $35^\circ$ .

### 4.3 Spektroskopi Impedansi dan Konduktivitas Ionik Komposit LSO-YSZ

Pengukuran spektroskopi impedansi hasil sintesis dilakukan untuk menentukan nilai konduktivitas ionik LSO, YSZ, dan komposit LSO-YSZ. Data yang diperoleh dari spektroskopi impedansi diolah dengan menggunakan perangkat lunak Zview, sehingga diperoleh harga impedansi totalnya ( $R$ ), dan konduktivitasnya dapat ditentukan (Noviyanti *et al.*, 2012). Plot antara  $\sigma$  terhadap  $1/T$  menghasilkan plot kurva Arrhenius, dari kemiringan plotnya diperoleh harga  $E_a$  (energi pengaktifan) konduktivitas ionik komposit LSO-YSZ.

Data impedansi hasil pengukuran, dimodelkan dengan rangkaian listrik yang sesuai. Informasi yang diperoleh dari hasil fitting adalah nilai resistensi dan frekuensi yang sesuai, sehingga dapat ditentukan pula nilai kapasitansinya. Bila datanya cukup baik, dapat dibedakan impedansi dari fasa ruah dan fasa antar butirnya berdasarkan nilai kapasitansinya. Kapasistansi dengan nilai sekitar pF, nF, dan  $\mu$ F masing-masing merupakan kontribusi impedansi fasa ruah, fasa antarbutir dan elektrodanya (Bechade *et al.*, 2008).

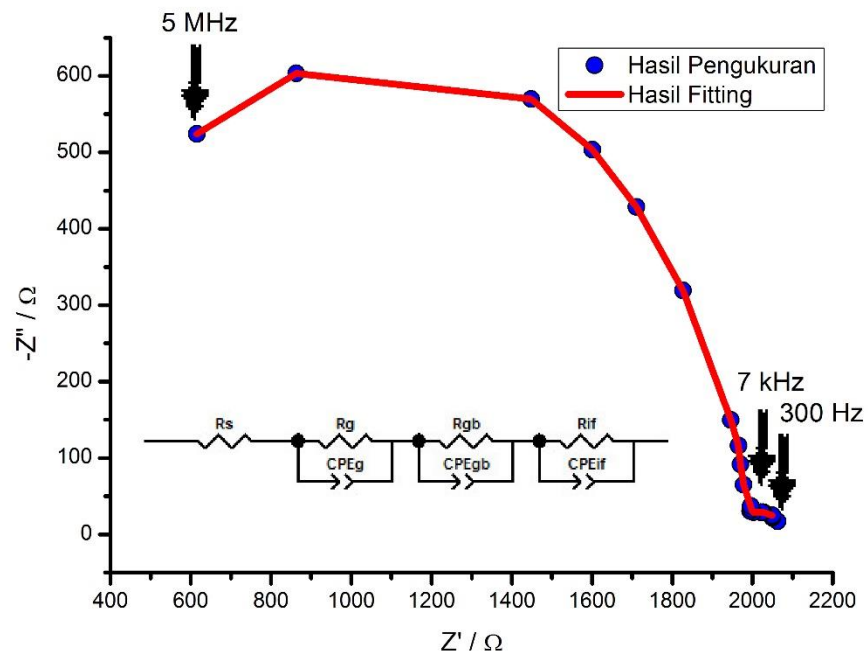
Perbedaan waktu dan suhu sintering dapat mempengaruhi mikrostruktur padatan elektrolit. Perbedaan mikrostruktur padatan elektrolit (kekompakan, ukuran butir) dapat mempengaruhi spektra impedansi dan konduktivitasnya,



sehingga perbedaan suhu dan waktu sintering dapat mempengaruhi konduktivitas elektrolit.

Pada penelitian ini pengukuran impedansi dilakukan di antara suhu 300 – 700 °C. Pengukuran dimulai dari suhu lebih tinggi (700 °C), kemudian secara bertahap diturunkan per 50 °C sampai suhu pengukuran terendah yaitu pada 300 °C. Setiap pengukuran pada suhu tersebut dihasilkan masing-masing spektrum impedansinya. Spektrum yang dihasilkan dimodelkan dengan software Zview untuk mengetahui nilai konduktivitasnya, dan juga rangkaian listrik yang sesuai dengan respon elektrokimianya. Sebagai contoh, spektrum impedansi komposit LSO-YSZ (7:3) hasil sintering pada 1450 °C selama 3 jam yang diukur pada suhu 700°C ditunjukkan pada Gambar 4.3.

Spektrum impedansi komposit LSO-YSZ (7:3) pada 700 °C menunjukkan adanya tiga bagian frekuensi. Frekuensi rendah (300 Hz) yang berkorelasi dengan susunan R//CPE dengan kapasitansi sekitar  $10^{-6}$  F merupakan respon dari elektrokimia elektroda pasta perak. Sementara itu susunan R//CPE pada frekuensi tinggi (5 MHz) dan sedang (7 kHz) berkorelasi dengan nilai kapasitansi masing-masing adalah  $10^{-9}$  F dan  $10^{-7}$  F, yang merupakan kontribusi impedansi dari fasa ruah (*bulk*) dan fasa antar butiran (*grain boundary*).



Gambar 4.3 Spektra impedansi komposit LSO-YSZ (7:3) pada 700 °C yang telah dikalsinasi dan disinter pada 1450 °C selama 3 jam, dan rangkaian listrik yang sesuai dengan spektra impedansinya yang terdiri dari tiga rangkaian seri R//CPE.

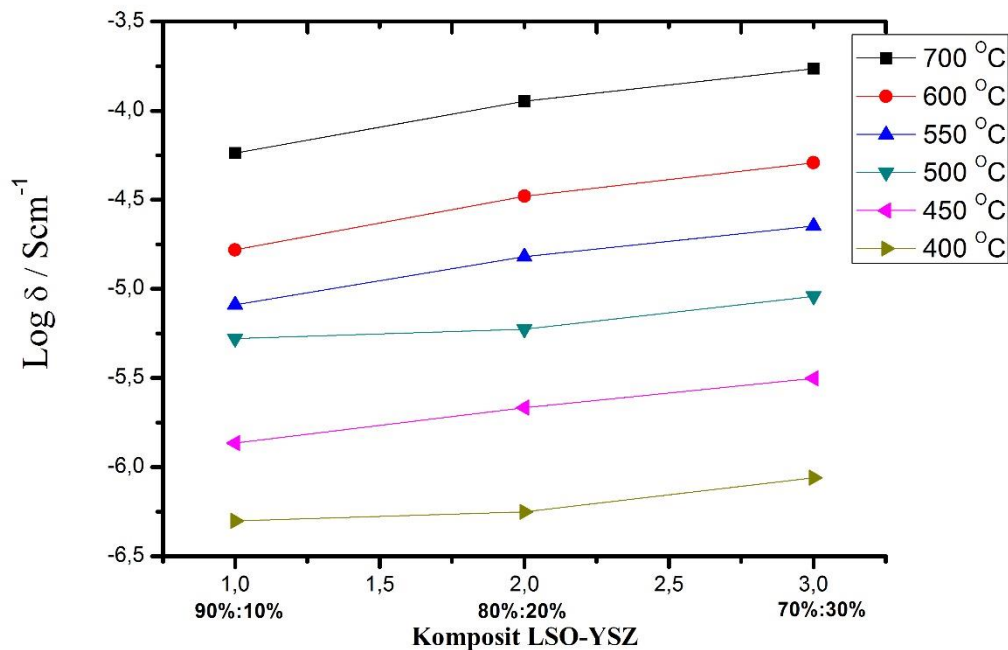
Kapasitor dalam pengukuran spektra impedansi kadang tidak selalu ideal dan bersifat seperti CPE, karena permukaan pelet yang kasar sehingga distribusi arus tidak seragam. Spektrum impedansi pada frekuensi sedang (7 kHz) dan rendah (300 Hz) terlihat tumpang-tindih. Susunan paralel R//CPE menunjukkan respon terhadap reaksi elektroda yang heterogen. Respon elektrokimia komposit LSO-YSZ (7:3) digambarkan dengan sirkuit listrik yang terdiri atas tiga susunan seri R//CPE, rangkaian seperti ini mirip dengan rangkaian yang berlaku terhadap senyawa apatit (LSO) seperti yang dilaporkan sebelumnya (Bechade *et al.*, 2008) hasil sintesis reaksi kimia padat dan (Noviyanti *et al.*, 2012) hasil sintesis metode

hidrotermal. Hal ini dimungkinkan karena komposisi LSO lebih mendominasi terhadap komposisi kompositnya.

Dari setiap pengukuran pada suhu tertentu diperoleh tiga nilai impedansi (R1, R2 dan R3) atau pada Gambar 4.3 dituliskan sebagai Rg, Rgb, dan Rif, sesuai dengan rangkaian listriknya yang terdiri atas rangkaian seri tiga R//CPE. Berdasarkan nilai kapasitansinya, nilai Rg merupakan kontribusi dari respon fasa *bulk*-nya, begitu pula Rgb yang merupakan respon dari fasa *grain boundary*-nya, dan Rif merupakan respon dari fase *interfase*-nya. Sebagai contoh impedansi total komposit LSO-YSZ (7:3) pada suhu pengukuran 700 °C adalah 2001,985 Ω, yang berasal dari penjumlahan respon fasa ruah dan fasa antar butirnya. Sehingga dapat dihitung nilai konduktivitas ionik totalnya adalah  $1,72 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ .

Hubungan antara jumlah komposisi penyusun komposit dengan nilai konduktivitasnya pada berbagai variasi suhu operasi ditunjukkan pada Gambar 4.4.

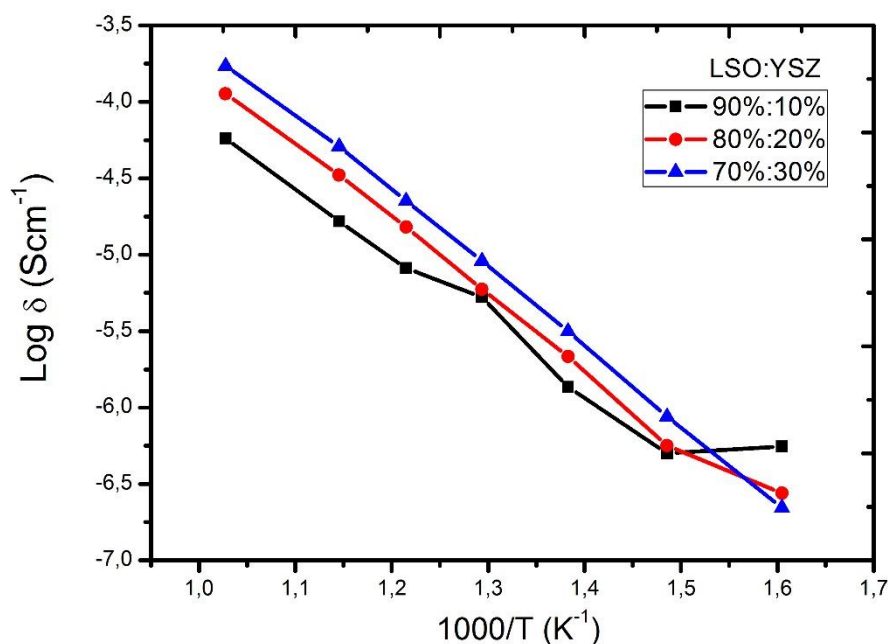
Semakin tinggi suhu operasi, semakin tinggi konduktivitas ionik komposit. Tetapi pada penelitian ini pengamatan dibatasi pada suhu operasi 700 °C dengan tujuan untuk melihat nilai konduktivitas pada suhu operasi menengah (IT-SOFC).



Gambar 4.4 Nilai konduktivitas komposit LSO-YSZ pada berbagai suhu operasi. Skala 1, 2, dan 3 pada sumbu x menunjukkan komposit dengan masing-masing perbandingan 9:1 ; 8:2; 7:3.

Gambar 4.4 menunjukkan bahwa komposit LSO-YSZ dengan perbandingan 7:3 menunjukkan nilai konduktivitas yang lebih tinggi ( $1,72 \times 10^{-4}$  pada suhu 700 °C) pada berbagai variasi suhu operasi dibandingkan dengan komposisi yang lainnya. Hal ini disebabkan karena, komposit tersebut memiliki jumlah persentase fasa YSZ yang lebih banyak (30%). Nilai konduktivitas YSZ masih lebih tinggi daripada nilai konduktivitas LSO, sehingga penambahan YSZ pada kompositnya dapat meningkatkan nilai konduktivitas. Maka, dapat disimpulkan bahwa semakin banyak jumlah YSZ yang ditambahkan pada komposit semakin tinggi pula nilai konduktivitasnya.

Plot antara konduktivitas dan suhu (K) pengukuran dinyatakan sebagai plot Arrhenius. Plot Arrhenius konduktivitas total komposit LSO-YSZ ditunjukkan pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5 Plot Arrhenius konduktivitas total komposit LSO-YSZ yang telah dikalsinasi 1100 °C dan disinter pada 1450 °C. Grafik tersebut adalah plot konduktivitas pada tujuh suhu tertinggi.

Kemiringan kurva pada plot Arrhenius konduktivitas total komposit LSO - YSZ menunjukkan energi pengaktifan ( $E_a$ ). Dengan memasukkan nilai gradien (kemiringan) pada persamaan linernya terhadap persamaan Arrhenius, maka diperoleh masing-masing energi pengaktifan untuk setiap komposit, yaitu 0,88 eV (9:1); 0,93 eV (8:2); dan 1,00 eV (7:3). Semua nilai energi pengaktifan menunjukkan nilai energi pengaktifan lebih kecil dari 1,1 eV. Energi pengaktifan yang rendah (<1,1 eV) menandakan bahwa konduktivitas komposit LSO-YSZ hasil

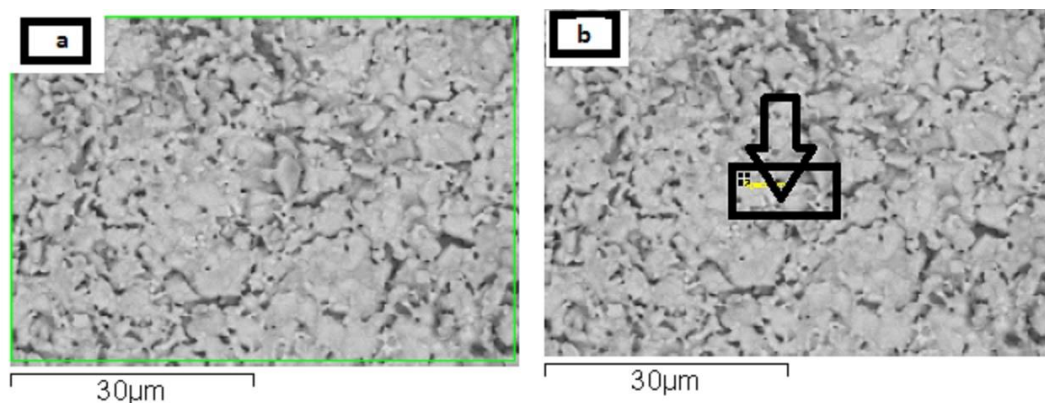
sintesis pada suhu 300 - 700 °C dihasilkan dari migrasi ion oksigen interstisi. Sudah diketahui sebelumnya, pada oksida apatit bila energi pengaktifan konduktivitas ioniknya lebih kecil dari 1,1 eV, maka mekanisme konduksinya berasal dari migrasi ion interstisi (Islam *et al.*, 2003).

Kemiringan kurva pada suhu tinggi menyatakan energi yang diperlukan untuk membuat dan memindahkan cacat instrinsik, sedangkan daerah kemiringan kurva yang lebih landai menunjukkan energi yang diperlukan untuk memindahkan cacat saja. Pada Gambar 4.5 lebih terlihat perbedaan antara daerah instrinsik dan ekstrinsiknya pada komposit LSO-YSZ dengan perbandingan 8:2. Daerah ekstrinsik terjadi pada rentang suhu 350 – 450 °C. Energi pengaktifan pada daerah ekstrinsik lebih kecil daripada energi pada daerah instrinsik.

#### **4.4 Karakterisasi Mikrostruktur dan Morfologi Komposit LSO-YSZ**

Karakterisasi ini dilakukan sebagai data penunjang (mengkonfirmasi pengaruh mikrostruktur terhadap nilai konduktivitasnya) dan untuk mengetahui morfologi, bentuk dan komposisi atom-atom penyusunnya secara kualitatif. Mikrostruktur suatu sampel dapat menentukan sifat fisiknya, seperti sifat impedansinya (Hui *et al.*, 2007). Sifat impedansi bergantung pada kualitas padatan sampel yang juga bergantung pada proses sintering (suhu dan waktu sintering).

Karakterisasi dari morfologi ini menggunakan TM3000-EDX Hitachi. Walaupun kualitasnya mikrografinya masih di bawah kualitas SEM, namun alat ini sudah dilengkapi dengan EDX (*Energy Dispersive X-ray*) yang dapat menunjukkan jumlah atom-atom yang menyusun komposit LSO-YSZ yang sudah terbentuk.



Gambar 4.6 Mikrograf komposit LSO-YSZ (7:3) yang telah disinter pada 1450 °C selama 3 jam. (a) data EDX diambil pada area keseluruhan (tanda kotak hijau); (b) data EDX diambil pada area yang diberi tanda panah.

Tabel 4.2 Rangkuman Hasil EDX komposit LSO-YSZ (7:3).

(a) Komposisi atom penyusun komposit pada gambar 4.6.a.

(b) Komposisi atom penyusun komposit pada gambar 4.6.b.

Unsur	Atom (%) (a)	Atom (%) (b)
Oksigen	68,8040	71,1500
Silikon	6,0130	9,9300
Yttrium	1,2380	0,9160
Zirkonium	10,2410	3,1710
Lantanum	13,7040	14,8320

Karakterisasi ini hanya dilakukan terhadap komposit LSO-YSZ yang memiliki nilai konduktivitas tertinggi (7:3) saja, setelah disinter pada 1450 °C selama 3 jam, komposit lalu dikarakterisasi morfologinya dengan perbesaran 3000 kali. Dari hasil mikrograf dengan lebar total daerah yang dianalisis (62,7 μm) terlihat perbandingan besar ukuran partikel (30 μm). Dari morfologinya terlihat ukuran dan bentuk partikelnya lebih kompak dibandingkan dengan hasil senyawa apatit tunggal yang disintesis oleh peneliti sebelumnya (Noviyanti *et al.*, 2012). Hal ini juga yang menyebabkan nilai konduktivitasnya lebih baik diantara komposit

yang lainnya. Namun jika dibandingkan dengan hasil sinter pada 1600 °C, densitasnya masih lebih kompak yang disinter pada suhu yang lebih tinggi. Fenomena peningkatan ukuran butir karena meningkat suhu sintering yang digunakan pada apatit juga pernah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (Célérier *et al.*, 2006).

Pada Tabel 4.2 memperlihatkan hasil EDX terhadap komposit LSO-YSZ (7:3). Data menunjukkan secara kualitatif perbandingan komposisi atom-atom penyusun dari komposit tersebut. Untuk yang keterangan (a) memperlihatkan komposisi atom-atom penyusun yang ada pada daerah keseluruhan perbesaran (62,7 µm) sedangkan untuk yang keterangan (b) memperlihatkan komposisi atom-atom penyusun yang ada pada satu titik dalam suatu area yang telah ditentukan (pada salah satu bagian butir partikelnya). Keduanya memperlihatkan bahwa secara kualitatif perbandingan komposisi atom-atom penyusunnya hampir sama dengan perbandingan komposisi atom-atom pada rumus molekul kompositnya ( $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26} - \text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ ). Ini menyimpulkan juga bahwa komposit LSO-YSZ telah terbentuk dengan perbandingan komposisi atom-atomnya yang sesuai dengan senyawa target dan menunjukkan tidak adanya atom-atom lain yang muncul secara signifikan pada perbandingan komposisi atom-atomnya.



Tabel 4.3 Perbandingan Komposisi Atom-Atom Penyusun Komposit LSO-YSZ (7:3) secara kualitatif

Unsur	Atom (%) / Massa Atom Relatif (Ar) (a)	Atom (%) Massa Atom Relatif (Ar) (b)	Perbandingan komposisi jumlah atom pada $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26} - \text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$
Oksigen	$68,804 / 16 = 4,3002$	$71,150 / 16 = 4,4469$	$28 \sim 4,3003$
Silikon	$6,013 / 28 = 0,2148$	$9,930 / 28 = 0,3546$	$6 \sim 0,9215$
Yttrium	$1,238 / 89 = 0,0139$	$0,916 / 89 = 0,0103$	$0,15 \sim 0,0230$
Zirkonium	$10,241 / 91 = 0,1125$	$3,171 / 91 = 0,0348$	$0,85 \sim 0,1305$
Lantanum	$13,704 / 139 = 0,0986$	$14,832 / 139 = 0,1067$	$9 \sim 1,3822$

Pada Tabel 4.3 tersebut ditunjukkan bahwa hampir semua atom penyusun komposisinya memiliki perbandingan yang relatif sama dengan perbandingan komposisi jumlah atom pada komposit LSO-YSZ ( $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26} - \text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ ), kecuali untuk atom silikon, lantanum, dan zirkonium pada daerah (b). Hal ini menginformasikan bahwa pada area atau titik tersebut jumlah ketiga atom tersebut belum sesuai dengan perbandingan komposisi atom yang diharapkan, atau dengan kata lain sebaran atau distribusi partikel-partikel atomnya belum merata dan relatif tidak homogen.

## BAB 5

### SIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Simpulan

Berdasarkan hasil pengamatan dan pembahasan, dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Komposit LSO-YSZ dengan komposisi (9:1; 8:2; dan 7:3) dapat disintesis pada suhu sinter 1450 °C selama 3 jam.
2. Konduktivitas komposit tertinggi diperoleh dari komposisi LSO-YSZ (7:3) yaitu  $\sigma_{700} = 1,72 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ . Nilai ini berkorelasi dengan nilai rapat massa atau densitas kompositnya yang tertinggi juga yaitu 4,4406 g/cm<sup>3</sup>. Energi pengaktifan dari ketiga komposit pada rentang suhu 400 – 700 °C menunjukkan nilai < 1,1 eV (0,88; 0,93; dan 1,00). Nilai tersebut menunjukkan bahwa komposit LSO-YSZ memenuhi syarat sebagai material konduktor ionik.

## 5.2 Saran

Beberapa saran yang dapat diberikan untuk melanjutkan penelitian adalah :

1. Perlu diperhatikan suhu sintering yang optimal (1600 °C) untuk material yang digunakan, agar densitas dan homogenitas material bisa lebih baik, dan akan menyebabkan nilai konduktivitas lebih tinggi. Kemudian, karakterisasi material dapat ditambahkan dengan uji sifat mekaniknya agar mengetahui kekuatan secara fisik dari material tersebut.
2. Dilakukan uji sel tunggal dari elektrolit padat tersebut agar dapat dilihat kelayakan materialnya sebagai elektrolit padat pada SOFC.

## DAFTAR PUSTAKA

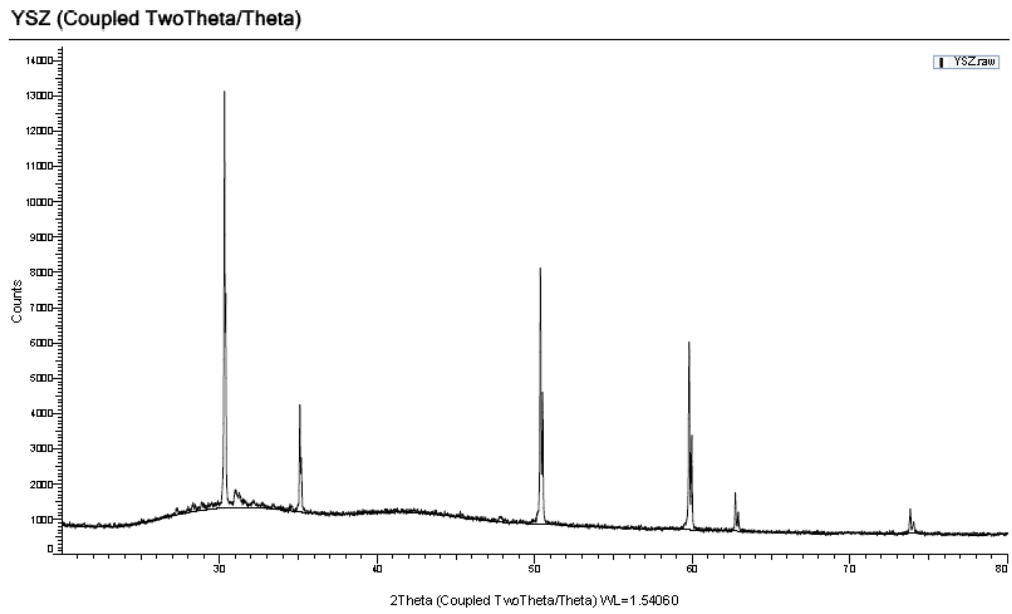
- Azad, S., Marina, O.A., Wang, C.M., Saraf, L., Shutthanandan, V., Mccready, D.E., El-Azab, A., Jaffe, J.E., Engelhard, M.H., Peden, C.H.F. & Thevuthasan, S.2005. Nanoscale effects on ion conductance of layer-by-layer structures of gadolinia-doped ceria and zirconia. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 131906.
- Bechade, E., Julien, I., Iwata, T., O. Massona, Thomasa, P. & Championa, E.2008. Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte. *Journal of European Ceramic Society*, **28**, 2717-2724.
- Brisse, A., Sauvet, A.L., Barthet, C., Georges, S. & Fouletier, J.2007. Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure,  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ . *Solid State Ionics*, **178**, 1337-1343.
- C el erier, S., Laberty, C., Ansart, F., Lenormand, P. & Stevens, P.2006. Newchemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *Ceramics International*, **32**, 271-276.
- Chao-Feng, L., Zhe, Z.H.Z., Jun-Xiao, X. & Zhi-Cheng, L.2012. Fabrication and characterization of composite YSZ- $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  oxygen-ion conductor. *J. Cent. South Univ.*, **19**, 22–29
- Farrington, G.C. 1981. Solid Ionic Conductors. *Sensors and Actuators*. 329 - 346.
- Fergus, J.W.2006. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **162**, 30–40.
- Garcia-Barriocanal, Rivera-Calzada, Varela, Sefrioui, Iborra, Ieon, Pennycook & Sabtamaria.2008. Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructures *Journal of Science* **321**, 676–680.
- Goodenough, B.J. 2003. Oxide-ion Electrolytes. *Annual Review of Materials Research*. 91-128.
- Hui, S.R., Roller, J., S.Yick, X.Zhang, C.Dec`Es-Petit, Y.Xie, R.Maric & D.Ghosh.2007. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. *Journal of Power Sources*, **172**, 493–502.
- Islam, M.S., Tolchard, J.R. & Slater, P.R.2003. An apatite for fast oxide ion conduction. *Chemical Communations*, 1486-1487.

- Ismunandar.2006. *Padatan Oksida Logam Struktur, Sintesis, dan Sifat-sifatnya*. ITB Bandung.
- Jacobson, A.J. 2009. Materials for Solid Oxide Fuel Cell. *Mater. Chem*, 660.
- Kendrick, E., Islam, M.S. & Slater, P.R.2007. Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties. *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 3104-3111.
- Laghzizil, A., Barboux, P. & Bouhaouss, A.2000. Cationic conductivity and structural studies in the  $Pb_8K_{2-x}Na_x(PO_4)_6$  system. *Solid State Ionics*, **128**, 177-181.
- Lalena, J.N., Cleary, D.A., Carpenter, E.E. & Dean, N.F.2008. *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication* John Wiley & Sons, Inc New Jersey.
- Li, L. & Z.Thang.1999. Phase Diagram Prediction of the  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $La_2O_3$  System. *Journal of Material Science and Technology*, **15**, 439-442.
- Mariwy, A., Bambang, P. & Ismunandar.2012. Senyawa Perovskit  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  (LSM) Sebagai Material Katoda Pada Sel Bahan Bakar Padatan Oksida (SOFC). *Bimafika* **3**, 317 – 320.
- Masubuchi, Y., Higuchi, M., Katase, H., Takeda, T., Kikkawa, S., Kodaira, K. & Nakayama, S.2004. Oxide ion conduction in  $Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  and  $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  single crystals grown by floating zone method. *Solid State Ionics*, **166**, 213-217.
- Maulson, A.J. & Herbert, J.M.2003. *Electroceramics*. John Wiley & Sons Ltd West Sussex PO19 8SQ, England.
- Nakayama, S., Higuchi, Y., Kondo, Y. & Sakamoto, M.2004. Effects of cation- or oxide ion-defect on conductivities of apatite-type La-Ge-O system ceramics. *Solid State Ionics*, **170**, 219-223.
- Nakayama, S., Kageyama, T., Aono, H. & Sadaoka, Y.1995. Ionic Conductivity of Lanthanoid Silicates,  $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er$  and  $Yb$ ). *Journal of Materials Chemistry*, **5**, 1801-1805.
- Noviyanti, A.R., Ismunandar, Prijamboedi, B. & Marsih, I.N.2012. Hydrothermal Preparation of Apatite-Type Phases  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  and  $La_9M_1Si_6O_{26.5}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ). *ITB Journal of Science*, **44**, 193-203
- Panteix, P.J., Julien, I., Bernache-Assollant, D. & Abélard, P.2006. Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC. *Materials Chemistry and Physics*, **95**, 313-320.

- Sansom, J.E.H., Kendrick, E., Tolchard, J.R., Islam, M.S. & Slater, P.R.2006. A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **10**, 562.
- Sansom, J.E.H., Najib, A. & Slater, P.R.2004. Oxide ion conductivity in mixed Si/Ge-based apatite-type systems. *Solid State Ionics*, **175**, 353-355.
- Sansom, J.E.H., Sermon, P.A. & Slater, P.R.2005. Synthesis and conductivities of the Ti doped apatite-type phases  $(\text{La/Ba})_{10-x}(\text{Si/Ge})_{6-y}\text{Ti}_y\text{O}_{26+z}$ . *Solid State Ionics*, **176**, 1765-1768.
- Smith, A.J., Rock, W.P., Perry, H. & Foulkes, E.E.1996. A comparative study of fluoride-releasing composite resin and glass ionomer materials used as fissure sealants. *Elsevier*, **24**, 275-280.
- Syarif, D.G., Soepriyanto, S., Ismunandar & Korda, A.A.2013. Effect of LSGM Addition on Electrical Characteristics of 8YSZ Ceramics for Solid Electrolyte. *Journal of The Australian Ceramic Society* **49**[2], 52-59.
- Vincent, A., Savignat, S.B. & Gervais, F.2007. Elaboration and ionic conduction of apatite-type lanthanum silicates doped with Ba,  $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x/2}$  with  $x = 0.25-2$ . *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 1187-1192.
- West, A.R.1989. *Solid State Chemistry and Its Applications*. John Wiley & Sons. LTD West Sussex PO19 8SQ, England, 54-55.
- Yin, S., Zeng, Y., Cai, T., Li, C. & Chen, X.2014. Solvothermal synthesis of  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  nanocrystals and their enhancing impacts on sintering and oxygen ion conductivity of  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9} / \text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  composite electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-12.

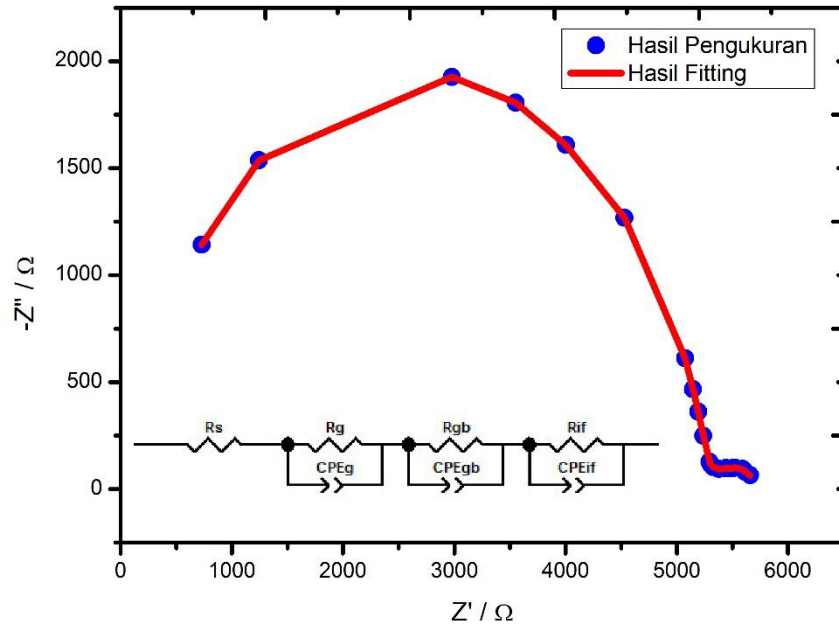
# LAMPIRAN

## Lampiran 1

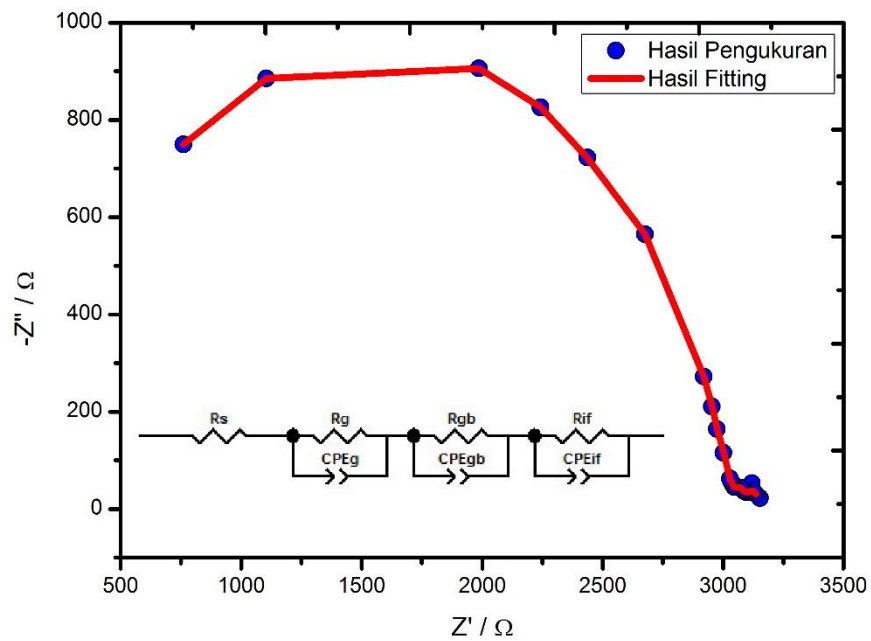


Pola Difraksi YSZ

## Lampiran 2



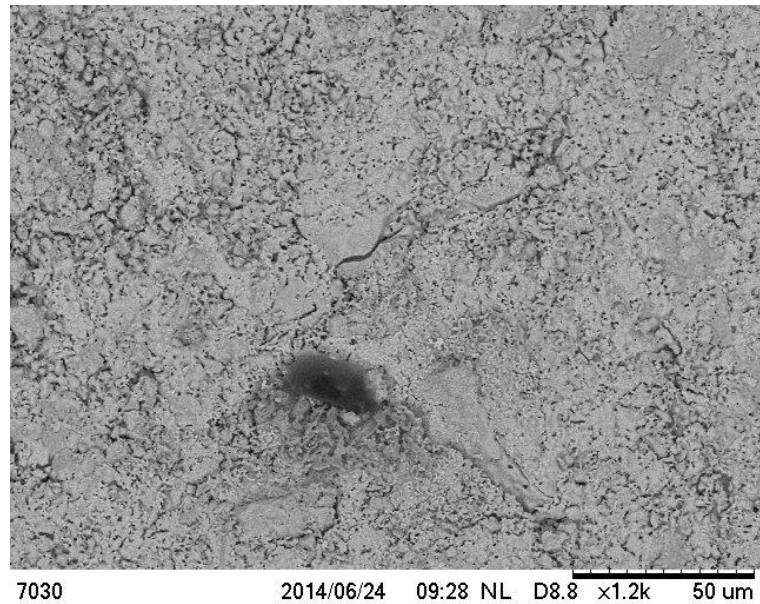
Hasil Fitting Untuk Komposit LSO-YSZ (9:1) pada suhu operasi 700 °C



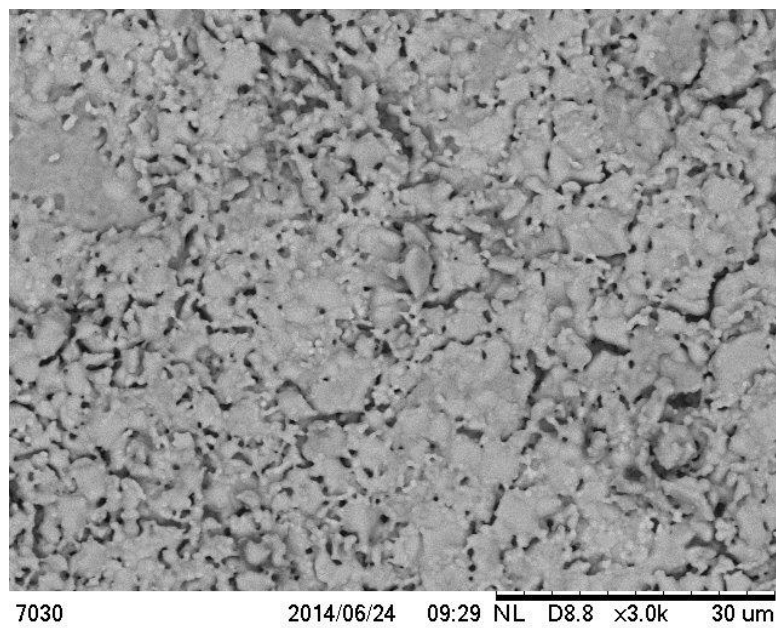
Hasil Fitting Untuk Komposit LSO-YSZ (8:2) pada suhu operasi 700 °C



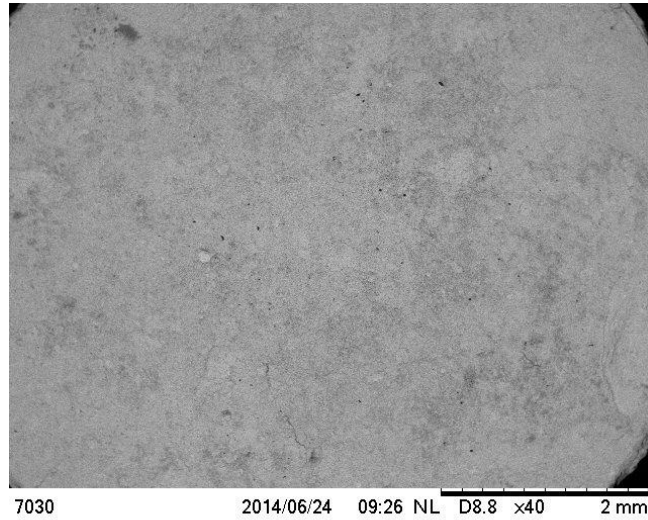
## Lampiran 3



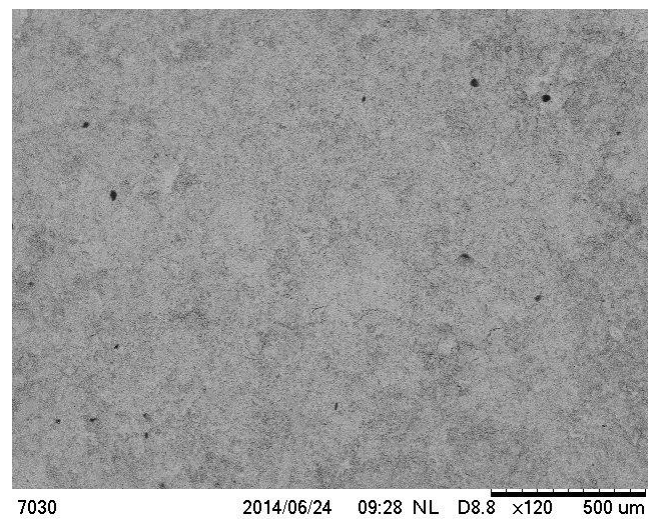
Morfologi Permukaan Komposit LSO-YSZ (7:3) perbesaran 1200 kali



Morfologi Permukaan Komposit LSO-YSZ (7:3) perbesaran 3000 kali



Morfologi Permukaan Komposit LSO-YSZ (7:3) perbesaran 4000 kali



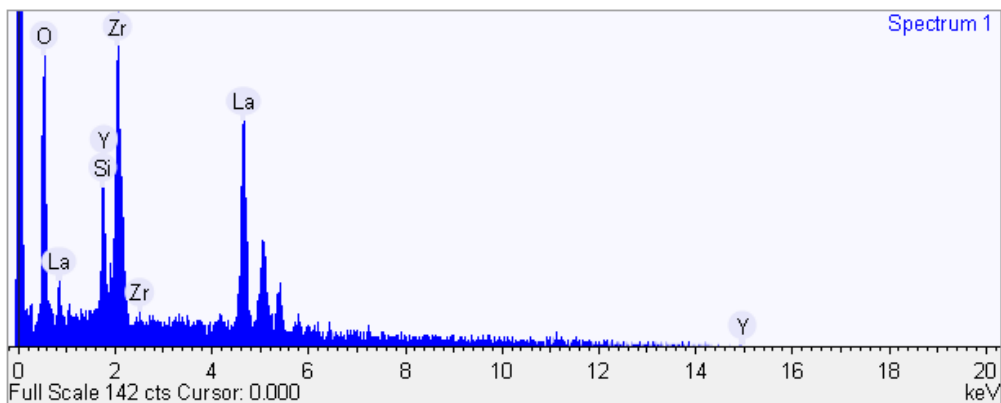
Morfologi Permukaan Komposit LSO-YSZ (7:3) perbesaran 12000 kali

## Lampiran 4

**Acquisition conditions**

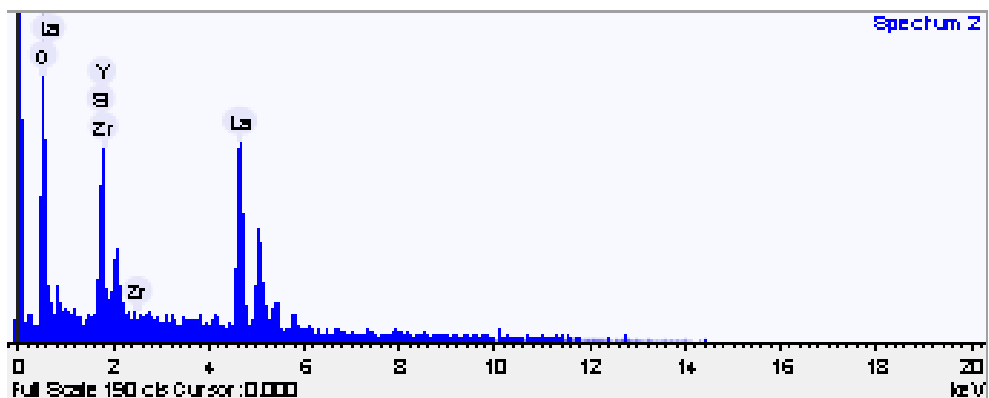
Acquisition time (s) : 10.0  
Accelerating voltage (kV) : 15.0

Process time :

**Acquisition conditions**

Acquisition time (s) : 10.0  
Accelerating voltage (kV) : 15.0

Processtime :



Hasil EDX untuk Komposit LSO-YSZ (7:3)

## Lampiran 5

## Foto-foto Alat dan Hasil Penelitian



Autoklaf CIT-HTC230-V100 Col-Int Tech 100 mL



Apatit Hasil Sintesis



Pelet Hasil Sintesis



Pelet Hasil Sintesis Yang telah disinter



Rangkaian Alat Spektro Impedansi