



PENGARUH SUHU SINTERING TERHADAP KARAKTERISTIK KERAMIK CaO STABILIZED ZIRCON UNTUK *SOLID OXIDE FUEL CELL*

Ulfa Precilia¹, Prima F. Rusliani², Dani G. Syarif³, Endi Suhendi^{4*},

^{1,2,4}Program Studi Fisika, Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung, Indonesia

³Pusat Sains dan Teknologi Nuklir Terapan Badan Tenaga Nuklir Nasional, Bandung, Indonesia

*Alamat Korespondensi: endis@upi.edu

ABSTRAK

Fuel Cells merupakan salah satu sumber energi terbarukan yang sedang populer beberapa tahun terakhir sebagai pengganti energi fosil. Salah satu jenis *fuel cell* yang menjadi topik penelitian adalah *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC). Komponen utama dalam SOFC dimana perubahan energi terjadi adalah elektrolit padat. Pada penelitian ini, kami menggunakan material Zirkon pada elektrolit padat SOFC. Material Zirkon dalam bentuk $Zr(OH)_4$ bersumber dari bahan dasar pasir zirkon silikat ($ZrSiO_4$). *CaO Stabilized Zircon* (CSZ) diekstraksi menggunakan metode kopresipitasi dengan komposisi 18wt% CaO dan 82wt% $Zr(OH)_4$. Serbuk CSZ yang diperoleh dikompaksi dengan tekanan 50 kg/cm² dan kemudian di sintering pada suhu 1200°C, 1150°C, 1100°C. Pelet CSZ hasil sintering dikarakterisasi sifat listriknya menggunakan LCRmeter, struktur dan morfologi kristal menggunakan XRD dan SEM, serta komposisi kimiawi menggunakan EDX. Pengotor yang masih tersisa saat proses sintesis zirkon dianalisis pengaruhnya terhadap karakteristik CSZ. Konduktivitas ionik dan densitas yang didapatkan meningkat seiring meningkatnya suhu sintering. Dengan penambahan CaO, struktur kristal CSZ yang didapatkan adalah *Face Centered Cubic*. Sedangkan pengotor yang ada dalam pelet CSZ tidak memiliki pengaruh yang signifikan terhadap karakteristik elektrolit padat CSZ.

© 2021 Departemen Pendidikan Fisika FPMIPA UPI

Kata kunci: CSZ, elektrolit, *solid oxide fuel cell*, zirkon.

PENDAHULUAN

Menurut International Energy Agency (IEA), kebutuhan energi global masih didominasi dengan minyak, gas dan batu bara yang persentasinya lebih dari 70%. Sedangkan sisanya merupakan energi terbarukan yaitu sekitar 30% (seperti adanya pembangkit tenaga air, angin, sel surya, hidrotermal dan lain sebagainya). Pada era global ini, kebutuhan akan energi terbarukan menarik minat para peneliti untuk mencari sumber energi tersebut. Salah satu sumber energi terbarukan yang cukup menjanjikan bila berhasil direalisasikan adalah *fuel cell*. *Fuel cell* dapat dikategorikan sebagai sumber energi bersih karena emisi gas sulfur dan nitrogen oksidanya rendah, tingkat kebisingan rendah, serta krugia akibat gesekan yang rendah menjadikan efisiensi tinggi. (Maheshwari et al., 2018). Sistem *fuel cell* menggunakan prinsip elektrokimia dengan mengoksidasi sumber bahan bakar yang

mengandung hidrogen atau hidrokarbon sederhana menjadi energi listrik. Selain itu, sistem ini memiliki tingkat efisiensi yang cukup tinggi jika diproduksi (Ji h-Sheng Lai, Fellow IEEE, 2017). Salah satu jenis *fuel cell* yang paling banyak menarik minat peneliti adalah *solid oxide fuel cell* (SOFC) yang memiliki tingkat efisiensi sebesar 60% dengan suhu operasi 700°-1000°C (Nakamura et al., 2017). Dengan suhu yang cukup tinggi, para peneliti berlomba-lomba untuk menurunkan suhu tersebut. Selain itu komponen utama dalam SOFC yang berupa elektrolit padat menjadi salah satu bahan penelitian terkait dengan material yang dapat memudahkan transfer ion dari katoda ke anoda. Zirkon adalah salah satu material yang paling banyak digunakan sebagai elektrolit padat (Kumar et al., 2021). Pada suhu ruang, zirkon memiliki struktur monoklinik dan menunjukkan nilai konduktivitas ionik yang cukup rendah (Drazin & Castro, 2016).

Maka dari itu, banyak peneliti yang mengubah struktur tersebut menjadi kubik dengan menambahkan unsur lain sebagai penstabilnya. Kalsium dan yttria adalah unsur yang sering digunakan sebagai penstabil pada zirkon (Apriany et al., 2016; Ramola et al., 2017). Dalam penelitian kali ini, zirkon yang digunakan berupa zirkon hasil ekstraksi dari pasir zirkon silikat ($ZrSiO_4$) serta distabilisasi menggunakan CaO agar struktur kristal yang didapatkan berupa kubik. suhu sintering yang berbeda menjadi variabel yang ingin diketahui pengaruhnya terhadap sifat listrik dari material tersebut.

METODE

Elektrolit yang digunakan menggunakan zirkonia (ZrO_2) dan kalsium (CaO) sebagai bahan utamanya. Zirkonia yang digunakan merupakan hasil ekstraksi menggunakan metode fusi kaustik dan pengendapan dari pasir zirkon silikat ($ZrSiO_4$) (Tsabita Amaliya Athifah, Dr. Abrar, S.Si, M.Sc., Dr. Dani Gustaman Syarif, 2021). Hasil ekstraksi yang didapatkan berupa zirkonia dengan tingkat kemurnian $\pm 76\%$. Serbuk CSZ dibuat dengan menggunakan metode kopresipitasi, dimana zirkonia dan kalsium masing-masing dilarutkan menggunakan aquades dan HCl. Larutan hasil pelarutan zirkonia dan kalsium kemudian dicampurkan dan diendapkan menggunakan amonia (NH_4OH) selama ± 1 jam. Selanjutnya hasil endapan dicuci hingga tidak ada amonia yang tersisa, lalu dikeringkan dan dikalsinasi. Sampel yang sudah dikalsinasi kemudian digerus hingga serbuk homogen, diikuti dengan penimbangan sampel sesuai kebutuhan pelet CSZ yaitu 0,3 gr. Serbuk CSZ 0,3 gr kemudian di *press* dengan tekanan 50 g/cm^3 dan disintering selama 2 jam untuk masing-masing suhu sintering 1200° , 1150° , dan 1100°C . Selanjutnya dilakukan pengukuran terhadap dimensi pelet serta mengampelas pelet. Pelet kemudian dilapisi perak sebagai elektrodanya dilanjutkan dengan kalsinasi selama 5-10 menit. Pelet CSZ dikarakterisasi menggunakan XRD

(Khorsand Zak et al., 2011) dan SEM untuk mengetahui struktur mikronya, LCRmeter untuk konduktivitas dionik, densitas, dan porositasnya.

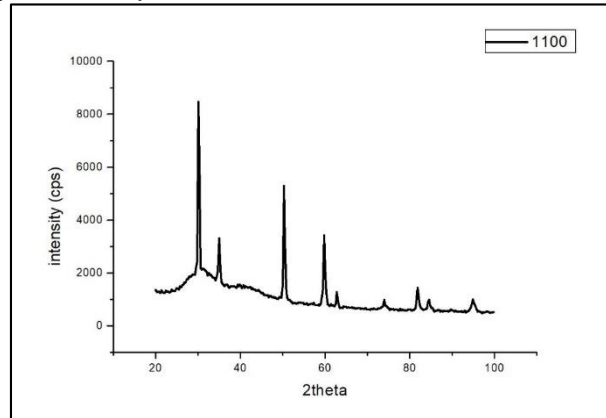
HASIL DAN PEMBAHASAN

Struktur mikro dari pelet CSZ dianalisis menggunakan XRD dan SEM. Gambar 1 dan 2 masing-masing menunjukkan hasil analisis XRD dan SEM. Dari Gambar 1 dapat dilihat bahwa dari ketiga gambar untuk suhu sintering 1200° , 1150° , dan 1100° memiliki puncak yang relatif sama. Nilai 2θ untuk sembilan puncak difraksi pada suhu sintering 1200° masing-masing yaitu $30,316^\circ$, $35,1029^\circ$, $50,4365^\circ$, $59,9324^\circ$, $62,8512^\circ$, $74,0206^\circ$, $81,9209^\circ$, $84,6257^\circ$, dan $94,9398^\circ$. Nilai 2θ pada suhu sintering 1150°C yaitu $30,2382^\circ$, $35,0640^\circ$, $50,3975^\circ$, $59,8935^\circ$, $62,8512^\circ$, $73,9428^\circ$, $81,8625^\circ$, $84,4506^\circ$, dan $94,8222^\circ$. Nilai 2θ pada suhu sintering 1100°C yaitu $30,1603^\circ$, $34,9861^\circ$, $50,2808^\circ$, $59,7767^\circ$, $62,7734^\circ$, $73,8649^\circ$, $81,8042^\circ$, $84,4311^\circ$, dan $94,7832^\circ$. Dari nilai-nilai puncak yang didapat kemudian dilakukan perhitungan untuk mendapatkan orientasi bidang dan parameter kisi dari elektrolit padat CSZ. Orientasi bidang dari elektrolit padat CSZ untuk suhu sintering 1100°C , 1150°C , dan 1200°C adalah (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), dan (422). Dari perhitungan tersebut juga didapatkan bahwa struktur kristal dari elektrolit padat CSZ dengan suhu sintering 1100°C , 1150°C , dan 1200°C berupa struktur kristal kubik dengan jenis *Face Centered Cubic (FCC)*.

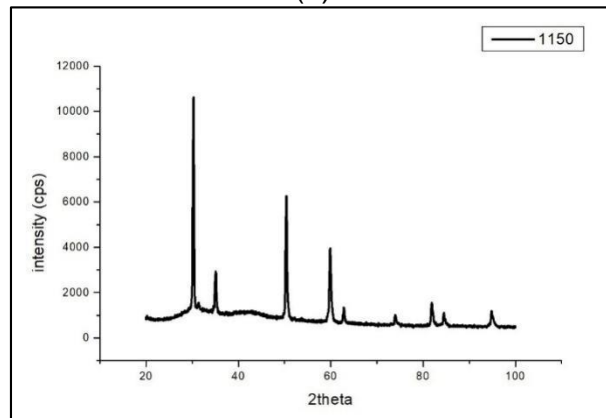
Analisis hasil XRD juga dilakukan menggunakan aplikasi *Match!3*. Nilai 2θ untuk elektrolit padat CSZ suhu sintering 1200°C yang didapat dengan analisis menggunakan aplikasi *Match!3* adalah $30,33$, $35,14$, $50,45$, $59,93$, $62,86$, 74 , $81,97$, $84,5$, dan $94,92$. Untuk elektrolit padat CSZ suhu sintering 1150°C nilai 2θ yang didapat adalah $30,25$, $35,06$, $50,39$, $59,86$, $62,84$, $73,94$, $81,86$, $84,46$, dan $94,84$. Nilai 2θ untuk elektrolit padat CSZ suhu sintering 1100°C yang didapat

dengan analisis menggunakan aplikasi *Match!3* adalah 30,27, 35,08, 50,41, 59,89, 62,88, 73,99, 81,93, 84,54, dan 94,85. Ukuran kristal dari elektrolit padat CSZ dapat dihitung menggunakan persamaan

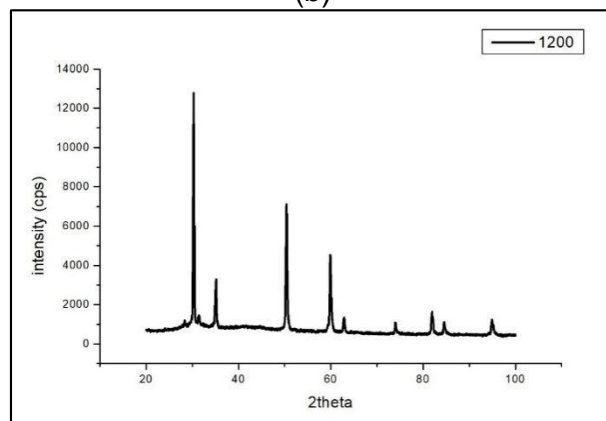
3.6, untuk suhu sintering 1100°C adalah 0,47 nm, suhu sintering 1150°C adalah 0,57 nm, dan untuk suhu sintering 1200°C adalah 0,66 nm.



(a)



(b)



(c)

Gambar 1. Pola Difraksi XRD pelet CSZ untuk suhu sintering (a) 1200°, (b) 1150°, (c) 1100°

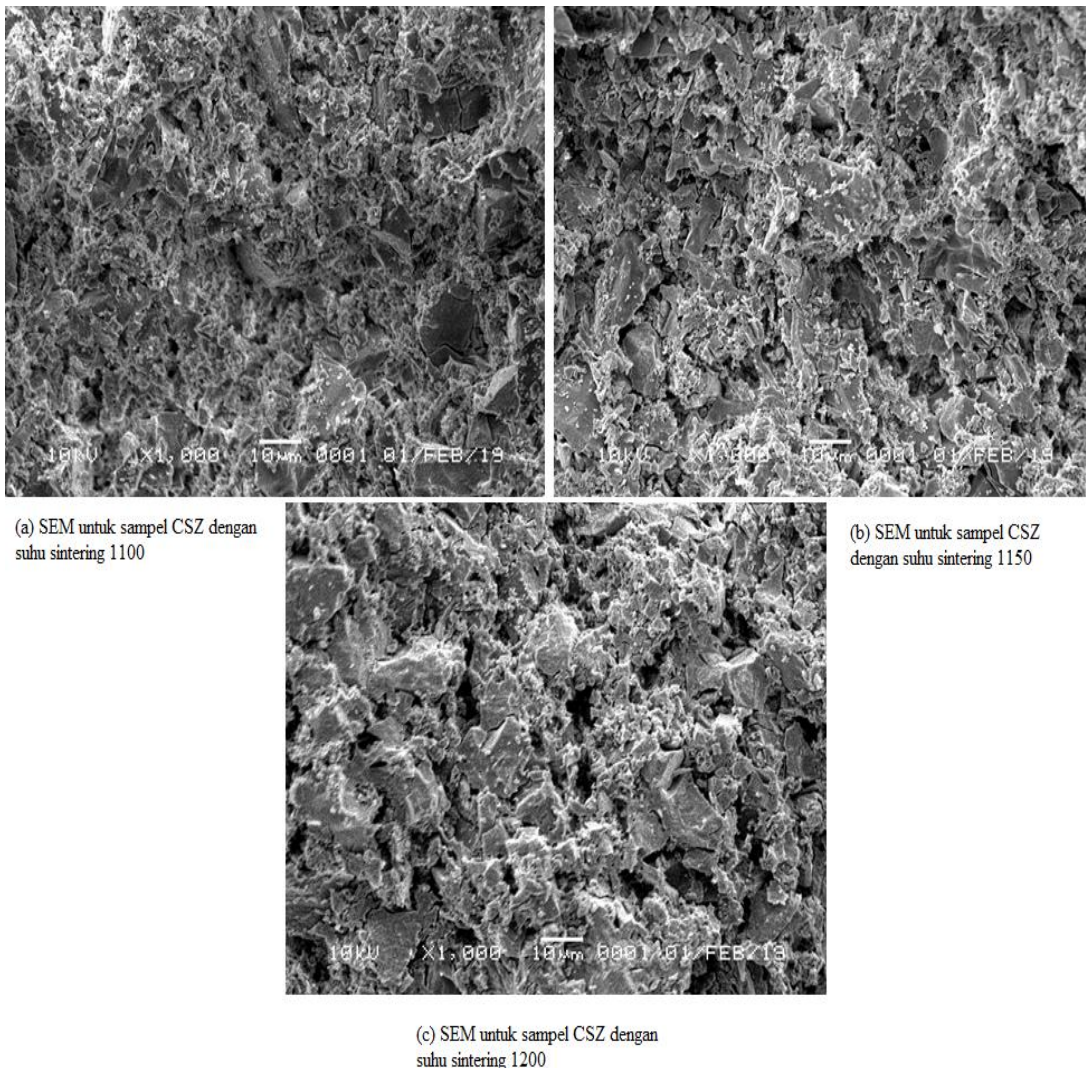
Dari analisis menggunakan *Match!3* untuk suhu sintering 1100°C didapatkan nilai 6,8% untuk puncak yang tidak teridentifikasi, untuk suhu sintering 1150°C senilai 5,7% puncak yang tidak

teridentifikasi, dan untuk suhu sintering 1200°C terdapat 5,3% puncak yang tidak teridentifikasi. Puncak-puncak yang tidak teridentifikasi tersebut kemungkinan adalah pengotor yang tidak hilang selama proses

ekstraksi ZrO_2 dan sintesis serbuk CSZ. Hal tersebut menunjukkan bahwa dengan diberikan perbedaan suhu sintering dan menggunakan analisis melalui perhitungan manual maupun menggunakan aplikasi *Match!3* diketahui bahwa elektrolit padat CSZ tetap memiliki struktur kristal yang sama yaitu kubik. didapatkan nilai parameter kisi untuk elektrolit padat CSZ dengan suhu sintering $1100^\circ C$, $1150^\circ C$, dan $1200^\circ C$ masing-masing yaitu $5,127\text{\AA}$, $5,1195\text{\AA}$, dan $5,1144\text{\AA}$. Dari analisis menggunakan aplikasi *Match!3* diketahui bahwa struktur kristal dari elektrolit padat CSZ untuk ketiga suhu sintering adalah

berupa kubik dengan parameter kisinya sebesar $5,1291\text{\AA}$ untuk semua suhu sintering.

Gambar 2 menunjukkan hasil SEM untuk pelet CSZ pada masing-masing suhu sintering. Dari gambar nampak bahwa proses densifikasi pada saat sintering belum selesai sehingga banyak pori (warna hitam) dan butiran-butiran kecil yang belum membentuk butiran baru. Proses densifikasi yang belum selesai menyebabkan nilai resistansi sampel meningkat dan menurunkan nilai konduktivitas ioniknya.

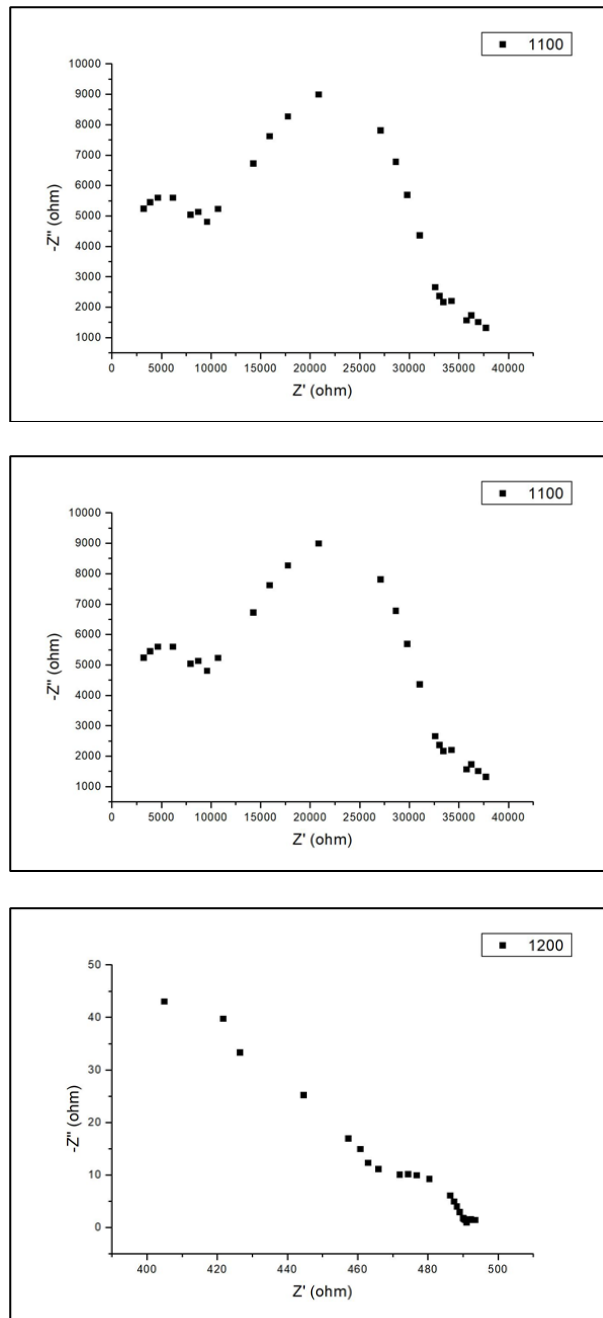


Gambar 2. Hasil SEM Pelet CSZ

Untuk mengetahui nilai konduktivitas ionik pelet CSZ dapat dilakukan dengan memplot data yang didapat ke dalam grafik

Nyquist impedansi imajiner terhadap impedansi real. Gambar 3 menunjukkan

grafik Nyquist untuk masing-masing suhu sintering dengan suhu pengukuran 500°C.



Gambar 3. Nyquist Plot untuk pelet CSZ pada suhu 500°C.

Dari Gambar 3, terlihat bahwa konduktivitas ionik pelet CSZ dipengaruhi oleh transport ion yang terjadi pada daerah butir dan batas butirnya, yang ditandai dengan kurva grafik yang membentuk setengah lingkaran. Hal tersebut dikarenakan semakin tinggi suhu sintering, maka butir yang terbentuk semakin besar sehingga konduktivitas ioniknya akan lebih dipengaruhi pada butir yang ditandai

dengan terbentuknya kurva setengah lingkaran. Kemudian nilai konduktivitas ionik yang didapatkan untuk masing-masing suhu sintering adalah 0,93 mS/cm (1200°C), 0,19 mS/cm (1150°C), dan 0,012 mS/cm (1100°C). Hasil yang diperoleh pada suhu sintering 1150°C dan 1100°C memiliki nilai dibawah nilai standar yaitu 0,3 mS/cm pada suhu 500°C (Syarif et al., 2013). Sedangkan untuk suhu sintering

1200°C nilainya sesuai dengan standar yang ada. Penambahan Bi₂O₃ pada CSZ telah dilakukan dengan komposisi Bi₂O₃ sebesar 2mol%, 5mol%, dan 10mol% dalam CSZ. Nilai konduktivitas ionik maksimum dihasilkan dari CSZ yang ditambah Bi₂O₃ sebesar 5mol% yaitu sebesar 19 mS/cm pada suhu 760° (Raghvendra & Singh, 2015). Dari hasil perhitungan juga didapatkan pula rentang energi aktivasi dari pelet CSZ yaitu dari 0,715 eV sampai 1,051 eV.

Dari Tabel 1 dapat diketahui bahwa densitas elektrolit padat CSZ yang nilainya meningkat seiring meningkatnya suhu sintering menyebutkan mengenai nilai densitas CSZ secara teoritis, dengan nilai densitas secara teoritis untuk CSZ adalah 6,04 g/cm³ (Apriany et al., 2016). Nilai tersebut lebih besar bila dibandingkan dengan densitas yang telah dilakukan

untuk 18% CSZ yang bernilai 4,98 g/cm³ untuk 1200°C, 4,87 g/cm³ untuk 1150°C, dan 4,63 g/cm³ untuk 1100°C. Nilai densitas yang didapat dari hasil eksperimen lebih kecil bila dibandingkan dengan nilai densitas secara teoritis. Hal tersebut dikarenakan pembentukan butir yang kurang sempurna sehingga menimbulkan banyak pori yang menyebar di seluruh sampel. Persentase dari porositas pelet elektrolit padat CSZ yang didapat dari hasil eksperimen adalah 17,55% untuk suhu sintering 1200°C, 19,37% untuk suhu sintering 1150°C, dan 23,34% untuk suhu sintering 1100°C. Nilai porositas yang cukup besar dan rendahnya nilai konduktivitas ionik ini didapat karena pengotor yang tidak hilang saat ekstraksi Zr(OH)₄ serta suhu sintering yang digunakan cukup rendah tersebut.

Tabel 1. Data Densitas Pelet CSZ

Suhu sintering (°C)	σ (mS/cm)	Densitas (g/cm ³)	Densitas teoritis (g/cm ³)	Densitas relatif (g/cm ³)	Porositas (%)
1200	0,93	4,98	6,04	82,45	17,55
1150	0,19	4,87	6,04	80,63	19,37
1100	0,012	4,63	6,04	76,66	23,34

PENUTUP

Dari hasil eksperimen diketahui bahwa untuk masing-masing suhu sintering nilai konduktivitas lebih rendah bila dibandingkan dengan eksperimen sebelumnya, yaitu 0,93 mS/cm pada 1200°C, 0,19 mS/cm pada 1150°C, dan 0,012 mS/cm pada 1100°C. Hal tersebut didukung oleh hasil karakterisasi SEM yang menunjukkan adanya pori serta pembentukan butir yang belum selesai. Sehingga densitas dan porositas sampel menunjukkan nilai yang meningkat sesuai dengan meningkatnya suhu sintering dari 76,66-82,45 g/cm³. Elektrolit padat yang disintesis menggunakan metode kopresipitasi ini masih belum memenuhi standar apabila digunakan dalam aplikasi yang lebih besar. Sehingga untuk memenuhi hal tersebut, perlu dilakukan

penelitian lebih lanjut dengan meningkatkan suhu sintering, mengganti metode sintesis, maupun menambahkan unsur lain dalam zirkon serta dopan yang sesuai.

DAFTAR PUSTAKA

- Apriany, K., Permadani, I., Syarif, D. G., Soepriyanto, S., & Rahmawati, F. (2016). Electrical conductivity of zirconia and yttrium-doped zirconia from Indonesian local zircon as prospective material for fuel cells. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 107(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012023>
- Drazin, J. W., & Castro, R. H. R. (2016). Phase Stability in Calcia-Doped Zirconia Nanocrystals. *Journal of the American Ceramic Society*,

- 99(5), 1778–1785.
<https://doi.org/10.1111/jace.14151>
- Ji h-Sheng Lai, Fellow IEEE, and Michael W. eLLi S. (2017). Fuel Cell Power Systems and Applications. *Proceedings of the IEEE*.
<https://doi.org/10.1109/JPROC.2017.2723561>
- Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W. H., Abrishami, M. E., & Yousefi, R. (2011). X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13(1), 251–256.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024>
- Kumar, A., Kumar, P., & Dhaliwal, A. S. (2021). Synthesis and rietveld refinement study of calcium doped zirconia. *AIP Conference Proceedings*, 2352, 1–5.
<https://doi.org/10.1063/5.0052559>
- Maheshwari, K., Sharma, S., Sharma, A., & Verma, S. (2018). Fuel Cell and Its Applications: A Review. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT) ISSN:*, 7(06), 6–9. www.ijert.org
- Nakamura, K., Ide, T., Taku, S., Nakajima, T., Shirai, M., Dohkoh, T., Kume, T., Ikeda, Y., Somekawa, T., Kushi, T., Ogasawara, K., & Fujita, K. (2017). Development of a Highly Efficient SOFC Module Using Two-stage Stacks and a Fuel Regeneration Process. *Fuel Cells*, 17(4), 535–540.
<https://doi.org/10.1002/fuce.201600192>
- Raghvendra, A., & Singh, P. (2015). Influence of Bi₂O₃ additive on the electrical conductivity of calcia stabilized zirconia solid electrolyte. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(5), 1485–1493.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.002>
- Ramola, R. C., Rawat, M., Joshi, K., Das, A., Gautam, S. K., & Singh, F. (2017). Study of phase transformation induced by electronic excitation in pure and yttrium doped ZrO₂ thin films. *Materials Research Express*, 4(9).
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8671>
- Tsabita Amaliya Athifah, Dr. Abrar, S.Si, M.Sc., Dr. Dani Gustaman Syarif, M. E. (2021). Sintesis Nanopartikel ZrO₂ dari Pasir Zirkon dengan Metode Presipitasi untuk Adsorben Metilen Biru, 8(1), 459–467.