

Modifikasi Prosedur Preparasi Material Konduktor Ionik Berbasis Ion Magnesium Sebagai Komponen Sensor Gas SO₂

Soja Siti Fatimah¹, Ali Kusrijadi¹, Agus Setiabudhi¹, Bambang Soegijono², dan Arif N¹

¹*Jurusan Pendidikan Kimia
Universitas Pendidikan Indonesia (UPI)
Jl. Dr. Setiabudhi 229 Bandung 40154, Phone/Fax: 022 200579
Email: soja_sf@upi.edu*

²*Program Material Sains Pascasarjana
FMIPA-Universitas Indonesia
Jl. Salemba Raya No. 4, Jakarta 10430
Email: bambang@fisika.ui.ac.id*

ABSTRAK

Sulfur oksida (SO₂) merupakan komponen polusi udara yang menyebabkan terjadinya hujan asam, Pada umumnya deteksi gas SO₂ dilakukan secara kimia, kromatografi, spektroskopi, dan luminisensi kimia. Akan tetapi pengukuran dengan peralatan-peralatan tersebut hanya dapat dilakukan pada temperatur kamar, waktu deteksi yang relatif lama, dan tidak kontinyu, sehingga tidak cocok digunakan untuk memonitor kadar polutan secara in-situ dan mahal. Alternatif pengukuran gas SO₂ yang lain adalah menggunakan sensor amperometrik. Sensor ini bekerja atas dasar prinsip sel elektrokimia dengan konsentrasi gas SO₂ sebagai parameter arus.

Pada makalah ini dipaparkan hasil penelitian dari modifikasi prosedur preparasi dan karakterisasi dari material konduktor ionik berbasis magnesium (MZP) sebagai pengembangan komponen sensor gas SO₂. MZP disintesis dari magnesium oksida, zirkonil nitrat, amonium hidrogenfosfat, dan aditif asam melalui reaksi sol-gel anorganik dengan pencampuran dan sintering sebagai parameter analisis yang dikendalikan. Material hasil preparasi dikarakterisasi oleh XRD (X-Ray Diffractometry), XRF (X-Ray Fluoresence), SEM (Scanning Electron Microscope), and FTIR (Fourier Transformation Infra-Red) untuk menelusuri struktur dan perubahan fisis selama reaksi.

MZP hasil preparasi disintering pada 1200 °C selama 3 jam, menunjukkan pola difraksi XRD yang serupa dengan XRD rujukan yaitu pada $2\theta = 24, 28, 33, 36, \text{ and } 46$. Analisis, FTIR menunjukkan terdapat struktur ZrO₆ and PO₄ pada daerah 400-750 cm⁻¹. Analisa XRF untuk variasi asam sitrat memberikan rumus empiris yang berbeda yaitu Mg_{0,9}Zr_{2,3}P_{1,3}, Mg_{0,9}Zr_{4,6}P_{2,2}, dan Mg_{0,9}Zr_{4,3}P_{2,4}. Pengukuran konduktifitas material hasil preparasi menunjukkan nilai konduktifitas yang masih rendah, tetapi mempunyai peluang untuk ditingkatkan sebagai komponen sensor gas SO₂.

1. Pendahuluan

Sulfur oksida (SO_2) merupakan komponen polusi udara yang menyebabkan terjadinya hujan asam dan sesak nafas. SO_2 di udara terutama bersumber dari proses pembakaran (batubara atau diesel), industri metalurgi, dan industri asam sulfat. Deteksi gas SO_2 dapat dilakukan melalui metode analisa kimia melalui penyerapan oleh larutan kimia, kromatografi, spektroskopi sinar infra merah, dan luminisensi kimia. Akan tetapi pengukuran dengan peralatan-peralatan tersebut hanya dapat dilakukan pada temperatur kamar, waktu deteksi yang relatif lama, dan tidak kontinyu, sehingga tidak cocok digunakan untuk memonitor kadar polutan secara in-situ selain itu peralatannya relatif mahal.

Alternatif pengukuran gas SO_2 yang lain adalah menggunakan sensor amperometrik. Sensor ini bekerja atas dasar prinsip sel elektrokimia dengan konsentrasi gas SO_2 sebagai parameter arus. Sebagai sensing material dari sensor amperometrik adalah elektrolit padat yang berperan sebagai konduktor ionik. Dalam literatur dilaporkan bahwa Natrium Super Ionik Konduktor, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{SiPO}_{12}$, (NASICON) dan Magnesium Zirkonium Posfat, $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ berpeluang untuk digunakan sebagai material sensor gas SO_2 . Selain berperan sebagai konduktor ionik, material ini berperan sebagai membran yang memisahkan dua setengah sel elektrokimia.

Preparasi konduktor ionik dapat dilakukan melalui reaksi padat-padat. Beberapa literatur melaporkan bahwa $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ dapat dibuat melalui alur reaksi tersebut. Secara teoritis, luas kontak antara precursor zat padat yang bereaksi (*luas permukaan padatan*), prosedur pencampuran dan perlakuan panas merupakan variable kontrol kualitas material hasil reaksi. Pada penelitian sebelumnya telah dipreparasi material konduktor ionik berbasis magnesium melalui reaksi padat-padat. Berdasarkan hasil analisis XRD, XRF, dan SEM masih terdapat impurities dan ketidakhomogenan dalam material sensor hasil preparasi. Oleh karena itu, perlu dilakukan metode preparasi lain, yaitu melalui metode sol-gel anorganik. Selanjutnya dilakukan karakterisasi dan pengukuran nilai konduktivitasnya.

2. Prosedur Percobaan

Bahan awal yang digunakan pada preparasi MZP adalah magnesium oksida, ammonium hidrogen fosfat dan zirkonil nitrat. Untuk meningkatkan kehomogenan material hasil preparasi dilakukan variasi aditif asam organik malat, malonat, tartarat, laktat dan variasi konsentrasi aditif asam sitrat pada, 2, 3, dan 4M.

Tahapan penelitian terdiri dari pembuatan larutan bahan baku, pencampuran larutan untuk membentuk sol, dan pembentukan gel. Selanjutnya dilakukan sintering pada 750⁰C dan 1200⁰C selama 3 jam. Karakterisasi material hasil preparasi dilakukan melalui analisis XRD, XRF, SEM, sedangkan pengukuran konduktivitas dilakukan dengan spektroskopi impedansi pada berbagai temperatur

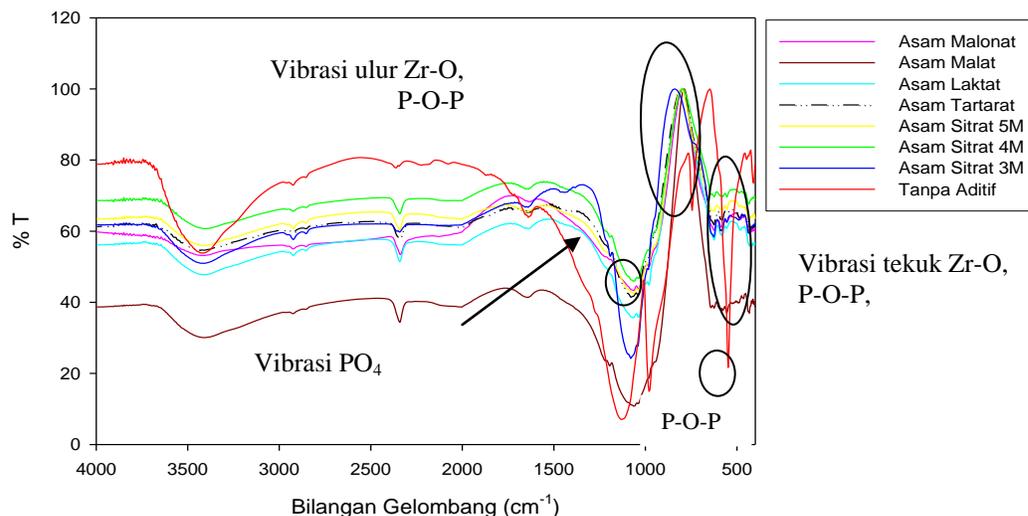
3. Hasil dan Pembahasan

Kestabilan sol

Pada pencampuran larutan bahan baku material konduktor ionik setelah pengadukan 10 menit, semuanya menghasilkan sol berwarna putih. Sol tersebut kemudian didiamkan selama 1 minggu sampai dengan 1 bulan sehingga terbentuk dua lapisan. Perubahan sol menjadi gel dilakukan melalui pemanasan pada suhu 120⁰C selama 16 jam. Pemanasan gel secara berkelanjutan menghasilkan gel kering atau *xerogel*. Sol yang stabil sulit diperoleh karena terbentuknya zirconil fosfat ($ZrOHPO_4$) atau zirconium fosfat ($Zr(HPO_4)_2$) ketika larutan $ZrO(NO_3)_2$ dan larutan $NH_4H_2PO_4$ ditambahkan.

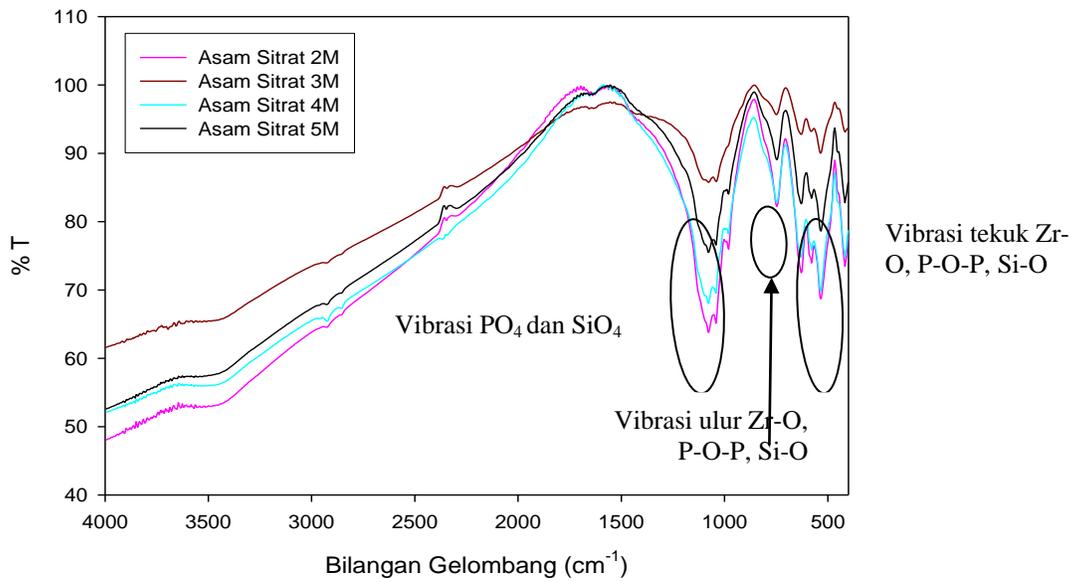
Analisis FT-IR

Analisis FT-IR pada sintesis material hasil preparasi dilakukan pada dua sampel, yaitu material hasil kalsinasi 750⁰C dan 1200⁰C. Hasil analisis FT-IR terhadap xerogel yang dipreparasi pada berbagai penambahan aditif dan variasi konsentrasi asam sitrat diperlihatkan pada gambar 1.

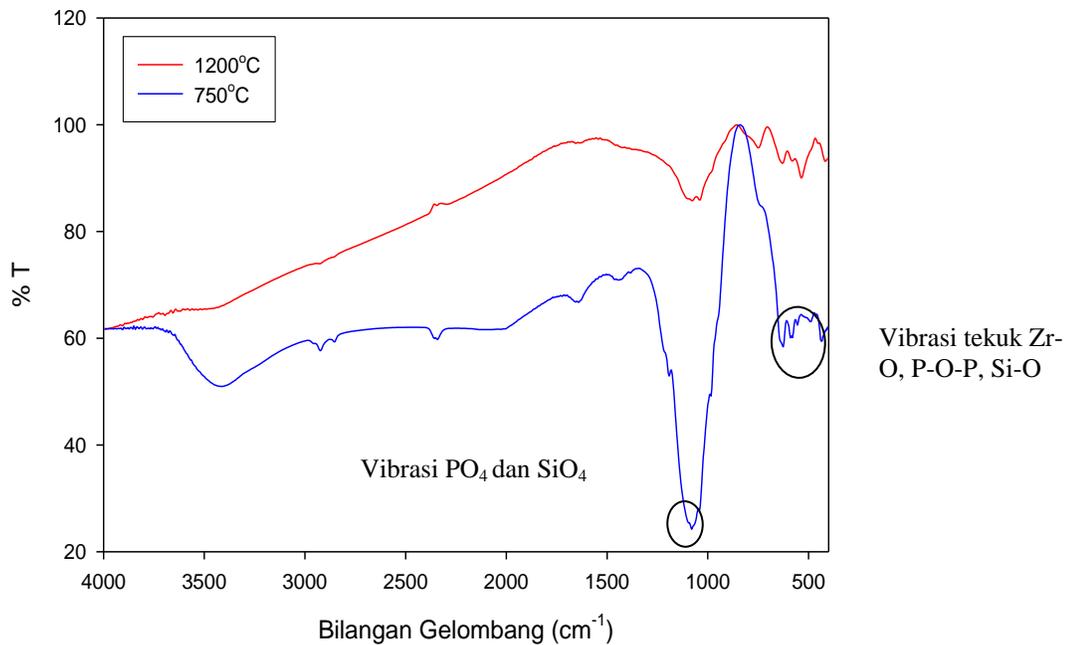


Gambar 1. Spektra FT-IR berbagai penambahan aditif kalsinasi 750⁰C

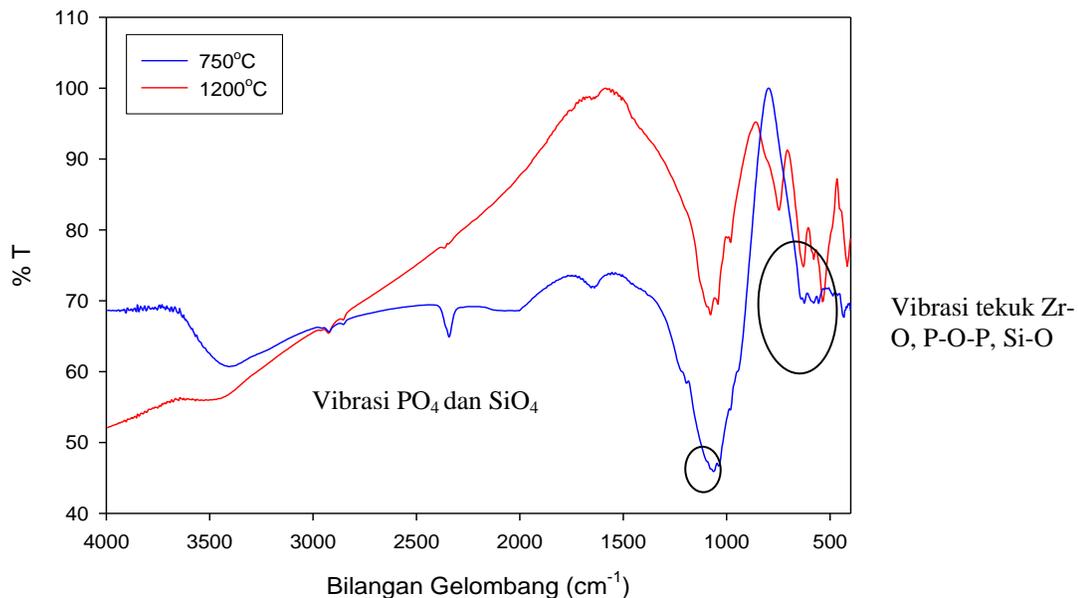
Spektra FT-IR kedelapan sampel menunjukkan serapan pada daerah bilangan gelombang 400-750 cm^{-1} , 800-1091 cm^{-1} , 1064.6 cm^{-1} , 2341.4 cm^{-1} dan 3500 cm^{-1} .



Gambar 2 Spektra FT-IR variasi konsentrasi asam sitrat kalsinasi 1200°C



Gambar 3 Spektra FT-IR aditif asam sitrat 3M yang dikalsinasi bertahap pada suhu 750°C dan 1200°C



Gambar 4. Spektra FT-IR aditif asam sitrat 4M yang dikalsinasi bertahap pada suhu 750°C dan 1200°C

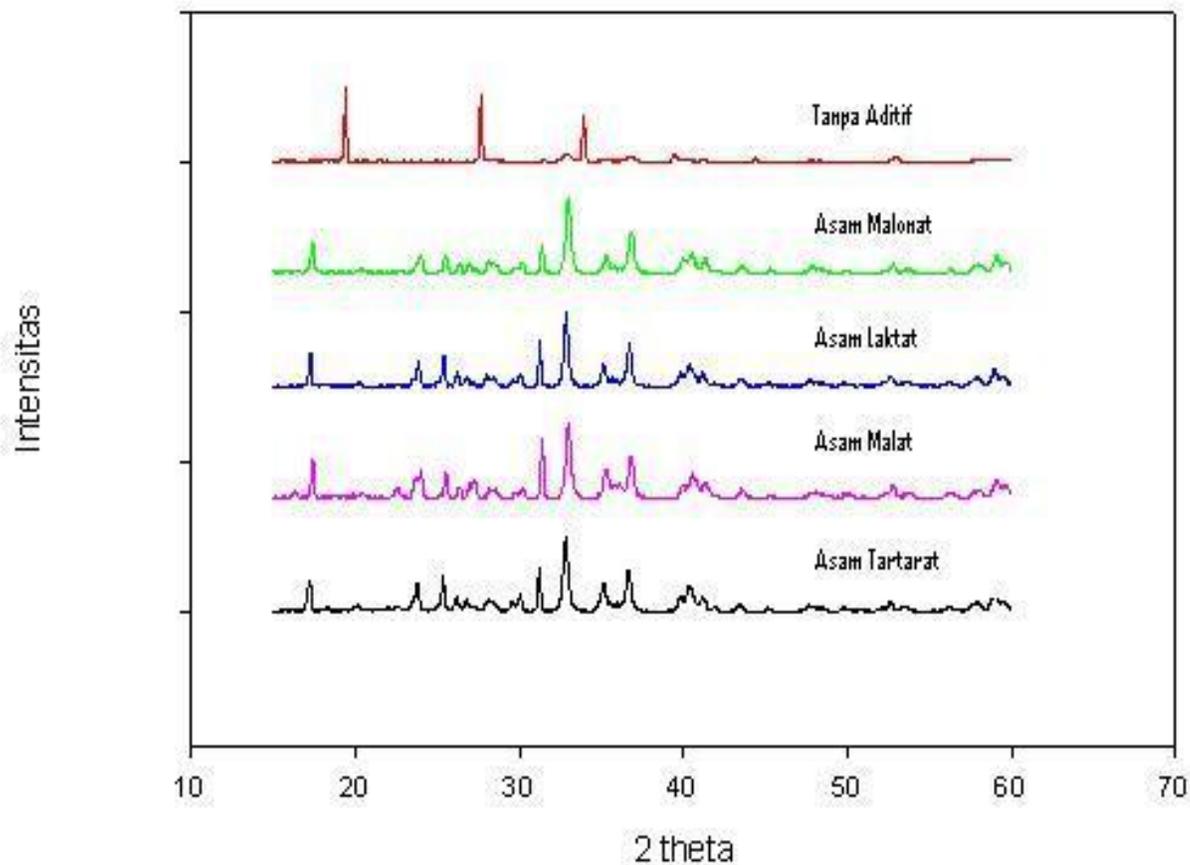
Spektra FT-IR material konduktor ionik untuk berbagai konsentrasi asam sitrat, dan suhu kalsinasi 750°C serta 1200°C menunjukkan puncak-puncak yang tajam pada bilangan gelombang 400-750 cm^{-1} . Spektra FT-IR kedelapan sampel kalsinasi 750°C menunjukkan serapan pada daerah bilangan gelombang 400-750 cm^{-1} , 800-1091 cm^{-1} , 1064.6 cm^{-1} , 2341.4 cm^{-1} dan 3500 cm^{-1} .

Serapan pada bilangan gelombang 400-750 cm^{-1} diakibatkan oleh vibrasi tekuk dari Zr-O, dan P-O-P Si-O sedangkan puncak-puncak pada bilangan gelombang 800-1091 cm^{-1} selain diakibatkan oleh senyawa organik yang terdapat dalam xerogel juga diakibatkan oleh vibrasi ulur dari Zr-O, P-O-P dan Si-O (Monros, 1992).

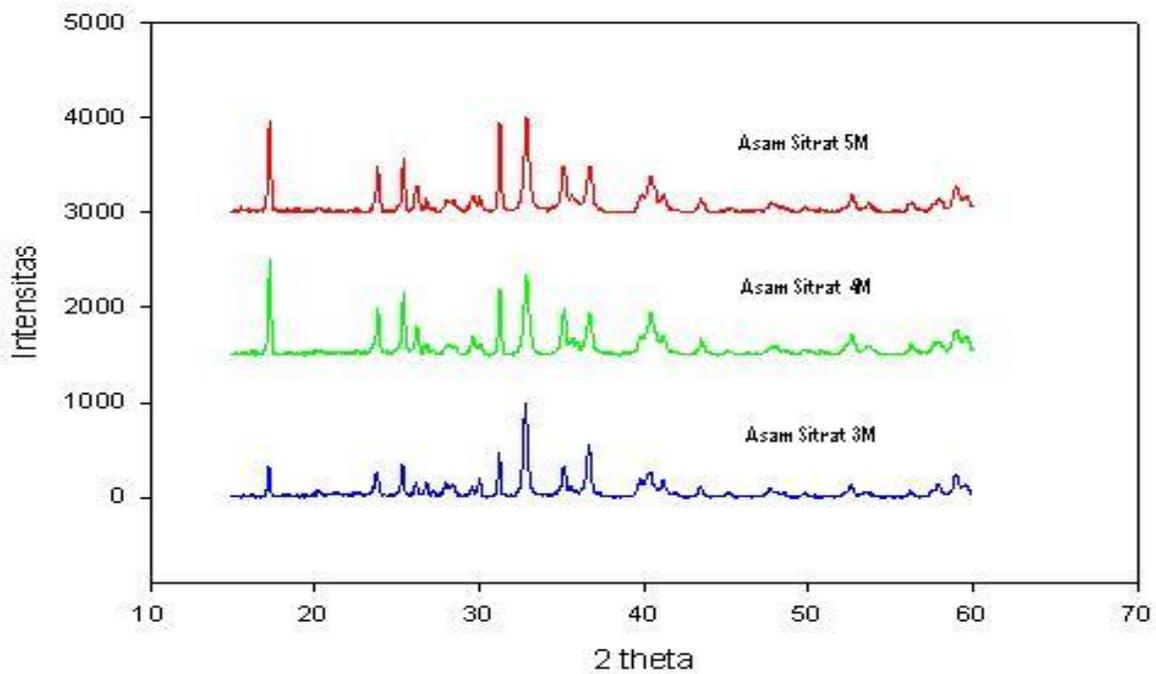
Puncak-puncak pada bilangan gelombang 800-1100 cm^{-1} menunjukkan kemiripan pola pada semua spektra. Puncak-puncak ini disebabkan oleh kombinasi vibrasi ulur dari gugus Zr-O, P-O-P. Perbedaan puncak yang tampak pada daerah 400-750 cm^{-1} menunjukkan mulai terbentuknya material konduktor ionik (Qiu et al., 2003). Puncak-puncak tersebut menunjukkan adanya vibrasi tekuk gugus Zr-O, P-O-P. (Monros et al., 1992).

Analisis XRD

Pola difraktogram sinar x material yang dihasilkan dengan variasi penambahan aditif dan variasi konsentrasi asam sitrat ditunjukkan pada gambar 5 dan 6.



Gambar 5 Pola difraktogram material konduktor ionik variasi aditif asam



Gambar 6. Pola difraktogram material konduktor ionik dengan variasi asam sitrat

Pola difraktogram sinar-x hasil prepasil MZP yang dihasilkan dengan penambahan asam malat, malonat, tartarat dan laktat ditunjukkan pada gambar 5.8. Sedangkan pola difraktogram hasil preparasi dengan variasi konsentrasi asam sitrat ditunjukkan pada gambar 5.9.

Material hasil preparasi dengan variasi asam dan variasi konsentrasi asam sitrat menunjukkan pola difraksi yang sama yaitu adanya puncak-puncak pada $2\theta = 24, 25, 28, 33, 34, 36, 41, 42,$ dan 44 . Studi literatur menunjukkan puncak-puncak khas dari ketiga MZP terdapat pada $2\theta = 16, 20, 24, 28, 33, 36$ dan 46 . Selain puncak-puncak tersebut terdapat pula puncak-puncak pada $2\theta = 25, 28, 32$ menunjukkan adanya zirconia pada MZP hasil preparasi yang akan mengurangi nilai konduktivitas.

Analisis XRF

Analisis X-ray Fluorescence dilakukan untuk mengetahui unsur-unsur beserta kadarnya yang terdapat dalam material konduktor ionik MZP. Hasil analisis XRF untuk material konduktor ionik MZP menunjukkan adanya unsur Mg, Zr dan P yang ditunjukkan tabel 5.2.

Tabel 1.
Analisa XRF MZP pada berbagai variasi aditif dan variasi konsentrasi asam sitrat

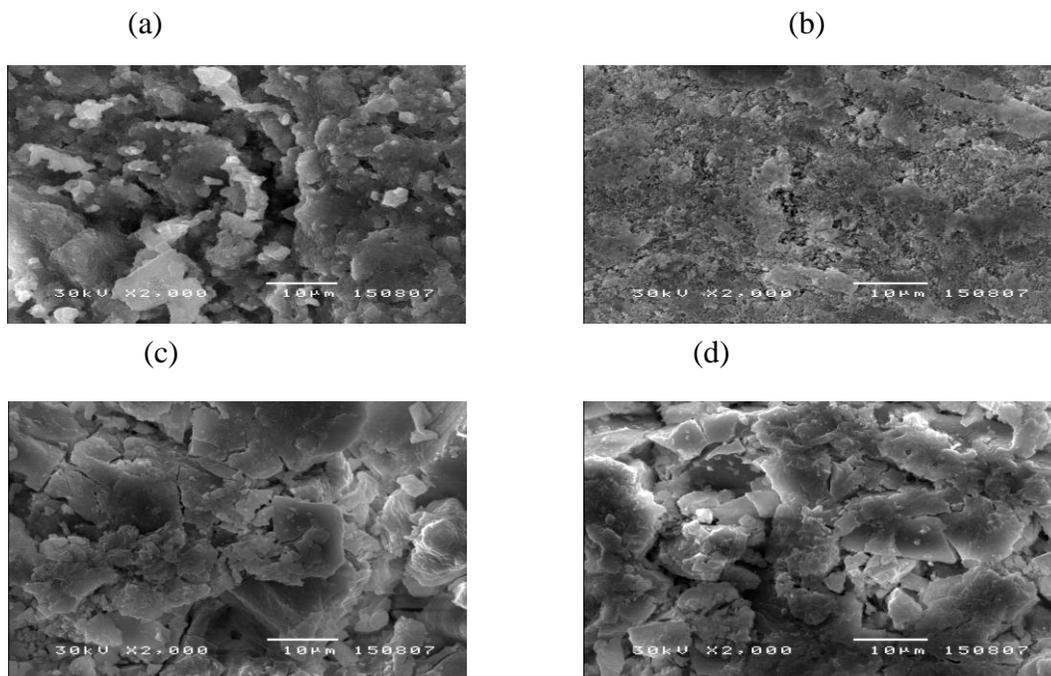
Variasi Aditif	% Kadar Unsur			Perkiraan Rumus Senyawa
	Mg	Zr	P	
Asam Tartarat	21.6095	52.5455	25.8451	$Mg_{0.9}Zr_{2.4}P_{1.2}$
Asam Malat	21.3640	49.1767	29.4593	$Mg_{0.9}Zr_{2.2}P_{1.3}$
Asam Malonat	20.9329	50.9840	28.0831	$Mg_{0.9}Zr_{2.4}P_{1.4}$
Asam Laktat	17.7362	53.8911	28.3727	$Mg_{0.9}Zr_{2.9}P_{1.6}$
Asam Sitrat 3M	21.3621	50.6485	27.9894	$Mg_{0.9}Zr_{2.3}P_{1.3}$
Asam Sitrat 4M	12.4642	59.2597	28.2761	$Mg_{0.9}Zr_{4.6}P_{2.2}$
Asam Sitrat 5M	12.6523	56.3662	30.9816	$Mg_{0.9}Zr_{4.3}P_{2.4}$
Tanpa aditif	5.0421	32.9897	61.9682	$Mg_{0.8}Zr_{5.5}P_{10.3}$

Hasil analisis XRF untuk MZP yang dipreparasi dengan penambahan aditif asam menunjukkan adanya unsur Mg, Zr dan P seperti yang ditunjukkan oleh tabel 1. Dari hasil XRF

MZP yang dipreparasi dengan penambahan aditif asam malat, malonat, tartarat dan laktat menunjukkan rumus empiris MZP yang relatif sama. Sedangkan untuk MZP dengan penambahan aditif asam sitrat 3, 4 dan 5M menghasilkan rumus empiris yang berbeda yaitu $Mg_{0.9}Zr_{2.3}P_{1.3}$, $Mg_{0.9}Zr_{4.6}P_{2.2}$, dan $Mg_{0.9}Zr_{4.3}P_{2.4}$.

Analisis SEM

Analisis SEM digunakan untuk mengetahui morfologi MZP yang dihasilkan. Gambar 5.10. menunjukkan image SEM MZP dengan perbesaran 2000 kali. Dari keempat tampilan tersebut terlihat partikel MZP dengan penambahan asam sitrat 3M (gambar 5.10b) memiliki ukuran sekitar $10\mu m$ dan relatif homogen. Sedangkan untuk MZP dengan penambahan asam sitrat 4 dan 5M partikel yang dihasilkan kurang homogen dan berukuran lebih besar dibandingkan ukuran partikel MZP dengan penambahan asam sitrat 3M. Kehomogenan dan ukuran partikel merupakan faktor penting yang mempengaruhi nilai konduktivitas MZP.

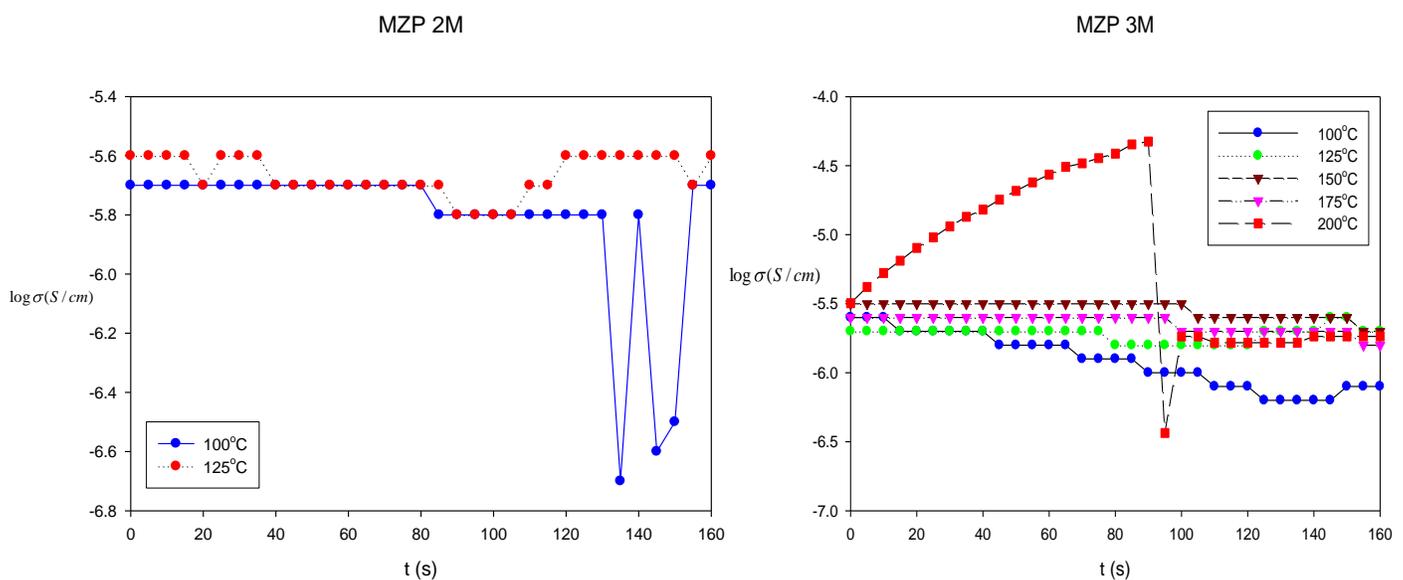


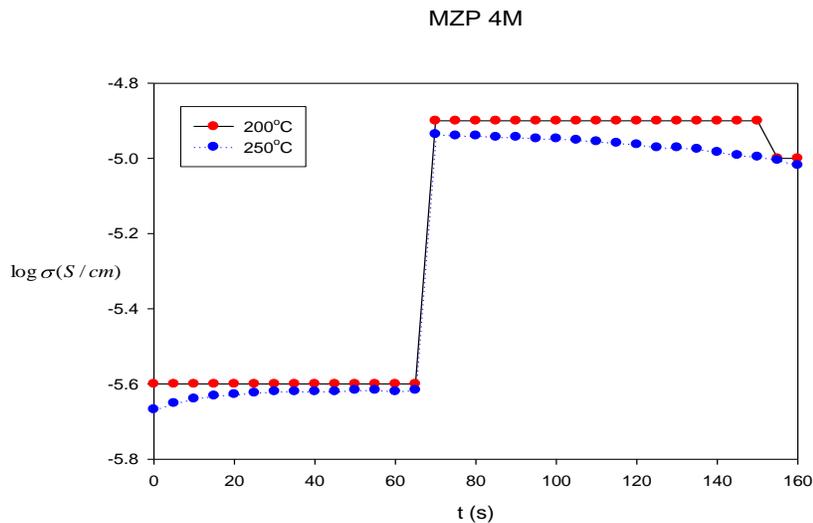
Gambar 7. Hasil analisis SEM MZP (a) tanpa penambahan aditif, (b) aditif asam sitrat 3M, (c) aditif asam sitrat 4M dan (d) aditif asam sitrat 5M

Analisis Impedansi Spektroskopi

Analisis IS untuk material MZP dilakukan pada berbagai suhu, yaitu suhu 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C, 200 °C, dan 250 °C. Variasi suhu ini dilakukan untuk melihat hubungan antara nilai konduktifitas material konduktor ionik terhadap kenaikan suhu. Secara umum nilai konduktifitas material konduktor ionik semakin meningkat seiring dengan kenaikan suhu (Ahmad et al, 1987).

Gambar 5.11 menunjukkan nilai konduktifitas MZP yang dipreparasi dengan asam sitrat 2M dimana nilai $\log \sigma$ paling rendah berada pada $\log \sigma = -7,7$ pada suhu 125 °C, sedangkan paling tinggi berada pada $\log \sigma = -5,5$ pada suhu 100 °C. Gambar 5.12 menunjukkan nilai konduktifitas MZP yang dipreparasi dengan asam sitrat 3M paling rendah berada pada $\log \sigma = -9,6$ pada suhu 200 °C, sedangkan paling tinggi berada pada $\log \sigma = -4,3$ pada suhu 200 °C. Pada Gambar 5.13 nilai konduktifitas MZP yang dipreparasi dengan asam sitrat 4M paling rendah berada pada $\log \sigma = -6,7$ pada suhu 200 °C, sedangkan paling tinggi berada pada $\log \sigma = -2,6$ pada suhu 250 °C. Dari hasil yang diperoleh diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sitrat yang ditambahkan pada sampel MZP maka semakin tinggi pula nilai konduktifitas yang dihasilkannya. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan asam sitrat dengan konsentrasi yang lebih tinggi akan semakin menambah kestabilan MZP yang diperoleh. Nilai konduktifitas MZP yang disintesis belum memenuhi untuk digolongkan sebagai *fast ionic conductor* dan masih perlu dioptimalisasikan dalam sintesisnya





Gambar 8. Konduktifitas MZP yang dipreparasi dengan asam sitrat 2,3, dan 4M

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis data yang diperoleh dari karakterisasi material konduktor ionik MZP dapat disimpulkan bahwa:

1. Kestabilan sol semakin meningkat seiring bertambahnya konsentrasi asam sitrat yang ditambahkan.
2. Karakter material konduktor ionik yang dihasilkan tidak dipengaruhi oleh kestabilan sol. Hal ini terlihat dari hasil analisis FT-IR yang menunjukkan adanya vibrasi gugus ZrO_6 , dan PO_4 pada semua material konduktor ionik hasil preparasi.
3. Analisis XRD juga menunjukkan pola puncak yang serupa pada semua material konduktor ionik yaitu memiliki puncak dengan intensitas yang tinggi pada $2\theta = 24, 25, 28, 33, 36, 41, 42$ and 46 .
4. Pengukuran konduktifitas material hasil preparasi menunjukkan nilai konduktifitas yang masih rendah.

Saran

Untuk melengkapi data hasil penelitian, maka disarankan melakukan :

Optimalisasi preparasi material konduktor ionik, melalui variasi penambahan asam sitrat dan variasi waktu sintering sehingga diperoleh nilai konduktifitas lebih baik.2. Melakukan uji kinerja material konduktor ionik hasil preparasi.

Daftar Pustaka

1. Agustini T., Gunawan A., Gunawan S. Gunawan, *Pembuatan peralatan sampling gas untuk analisis cemaran udara*, Proceeding Seminar Kimia dan Pendidikan Kimia, UPI Bandung, Oktober 2004
2. Brinker, C. J. and Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York. Academic Press.
3. Currie, J.F., A. Essalik, J-C. Maurisck, *Micromachined thin film solid state electrochemical CO₂, NO₂ and SO₂ gas sensors*, *Sensors and Actuators B* 59 1999 235–241
4. Fergus, J.W. dan Setiawan A. H., *Hydrogen sensor for molten Aluminium*, American Foundry Society, AFS Transaction Vol. 109 (01-053), 2001, pp. 453-459
5. Goodenough, J.B., Hong, H.Y-P., and Kafalas, J.A. (1976). "Fast Na⁺ ion transport in skeleton structures". *Material Research Bulletin*. Vol 11, 203-220.
6. Ikeda S., Takahashi M., Ishikawa J., Ito K., Solid electrolyte with multivalent cation conduction, *Solid State Ionics* 23 (1987) 125.
7. Min, B-K. Choi, S-D. (2003). SO₂-sensing characteristics of Nasicon sensors with Na₂SO₄-BaSO₄ auxiliary electrolytes. *Sensors and Actuators B*. Vol 93, 209–213.
8. Mouazer, R., Elmarakki, Y., Persin, M., Cretin, M., Sarrazin, J., and Larbot, A. (2003). "Role of citrate and tartaric ligands for the stabilization of NASICON sols. Application to membrane preparation ". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. Vol 216, 261-273
9. Setiawan, A. H. dan Fergus, J. W., *Preparation and Characterization of Indium doped calcium zirconate for the electrolyte in hydrogen sensors for use in molten aluminium*, The American Ceramic Society, Ceramic Transaction 130, 2002, Chemical Sensors for hostile environment, pp. 47-56
10. Schnele, K. B. Jr. Brown A.A., *Air Pollution Control Technology Handbook*, Washington D.C, CRC Press, (2002) hal 75-80
11. Wang, R. V. Kumar, *A new SO₂ gas Sensor based on an Mg²⁺ conducting solid electrolyte*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 543 (2003) 109_ 114
12. West R., *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, Singapore 1984. page 8-12

