

LAPORAN PENELITIAN
HIBAH BERSAING
TH Anggaran 2007

Material Sains



**Kinerja Material Konduktor Ionik Berbasis Ion Na⁺ Hasil Preparasi
Sebagai Sensor Gas NO_x**

Dr. Agus Setiabudi
Dr. Bambang Soegijono
Soja Siti Fatimah, M.Si

Dibiayai oleh Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi
Departemen Pendidikan Nasional,
Sesuai dengan
Surat Perjanjian Pelaksanaan Hibah Penelitian
No:032/SP2H/PP/DP2M/III/2007

Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Pendidikan Indonesia (UPI)
Bandung, November 2007

A. LAPORAN HASIL PENELITIAN

1. Judul:

Kinerja Material Konduktor Ionik Berbasis Ion Na⁺ Hasil Preparasi Sebagai Sensor Gas NO_x

2. Ketua Peneliti

- a. Nama Lengkap : Dr. Agus Setiabudi
- b. Jenis Kelamin : Laki-laki
- c. NIP : 131993865
- d. Jabatan Struktural : -
- e. Jabatan Fungsional : Lektor Kepala
- f. Fakultas/Jurusan : MIPA/Kimia
- g. Pusat Penelitian : Univ. Pendidikan Indonesia (UPI)
- h. Alamat Kantor : Jl. Dr. Setiabudhi 229, Bandung 40154
- i. Tlp./Fax. : Tlp./Fax. 022 2000579
- j. Alamat Rumah : Jl. Dayang Sumbi Dalam 19c, RT.02/O5
- k. Tlp. : Sangkuriang, Cimahi 40511
Tlp.08157193569

3. Jangka Waktu Penelitian : 3 Tahun

4. Pembiayaan

- a. Jumlah biaya yang diajukan ke Dikti Tahun ke 1 : Rp. **45.520.000**
- b. Jumlah Biaya Tahun ke 1 yang disetujui : Rp. **40.000.000**

Bandung, 1 November 2007

Mengetahui,

Ketua Peneliti,

Dekan FPMIPA UPI

(Dr. Sumar Hendayana M.Sc)
NIP. 130514761

Menyetujui,
Ketua Lembaga Penelitian

(Dr. Agus Setiabudi)
NIP.131993865

(Prof. Furqon, Ph.D)
NIP. 131 627 889

I. Identitas Penelitian

1. Judul Usulan:

Kinerja Material Konduktor Ionik Berbasis Ion Na⁺ Hasil Preparasi Sebagai Sensor Gas NOx Ketua Peneliti

2. Ketua Peneliti

- a) Nama : Dr. Agus Setiabudi
- b) Bidang Keahlian : Kimia Fisika, Katalisis
- c) Jabatan Struktural :
- d) Jabatan Fungsional : Lektor Kepala
- e) Unit Kerja : Jur. Kimia, FMIPA
Universitas Pendidikan Indonesia
- f) Alamat Surat : Jl. Dr. Setiabudhi 229, Bandung
Kode Pos: 40154
- g) Telepon : Kantor: 022 2000 579, Mobile: 08157193569
- h) Fax. : 022 2000 579
- i) Email : agus_setiabudi@upi.edu,

1.1. Anggota Peneliti:

No.	Nama	Bidang Keahlian	Instansi	Jam Kerja/minggu	lama
1.	Ali Kusrijadi	Kimia Anorganik	UPI		

1.2. Objek Penelitian: Pengembangan dan perakitan sensor gas

1.3. Periode Pelaksanaan Penelitian

- Mulai : Januari 2007
- Berakhir : Desember 2009

1.4. Jumlah Anggaran yang disetujui:

- Tahun pertama : Rp. **45.520.000**
- Anggaran keseluruhan : Rp. **136.060.000**

1.5. Lokasi Penelitian:

- a. Laboratorium kimia Riset Kimia, Dept. KimiaUPI, Bandung
- b. Laboratorium Program Material Science, Prog. Pascasarjana UI

1.6. Hasil yang ditargetkan: **Prototype peralatan sensor gas NOx**

1.7. Perguruan Tinggi Pengusul: Universitas Pendidikan Indonesia (UPI)

1.8. Instansi yang terlibat: Program Material Science UI

1.9. Keterangan lain yang dianggap perlu: Prototype sensor yang akan dikembangkan akan menggunakan material sensing yang dikembangkan pada penelitian Hibah Pekerti 2005-2006

RINGKASAN PENELITIAN

Gas NO_x merupakan polutan udara yang bersumber dari proses pembakaran industri dan kendaraan bermotor yang sangat berbahaya bagi kesehatan manusia. Deteksi gas NO_x selama ini biasanya dilakukan dengan peralatan spektroskopi, luminesensi, atau kromatografi. Cara ini cukup handal dan akurat akan tetapi pengukuran dengan cara ini tidak bisa dilakukan secara langsung pada sumber polutan. Sistem sensor alternatif adalah sensor amperometri. Sensor ini bekerja berdasarkan prinsip elektrokimia.

Penelitian ini merupakan kelanjutan dari penelitian terdahulu yang telah berhasil mengembangkan material konduktor ionik berbasis ion natrium. Material konduktor ionik tersebut akan digunakan sebagai komponen utama peralatan sensor amperometrik gas NO_x. Tahap-tahap yang direncanakan dalam tiga tahun program penelitian ini adalah, pengembangan metode perakitan sel sensor, pengujian sel sensor pada gas inert dan NO_x, penyempurnaan metode perakitan, penentuan rentang kerja, dan pengaruh gas-gas interference.

Pada tahun pertama, telah dilakukan preparasi material konduktor ionik dan perakitan sel sensor. Sel sensor yang sudah dirakit digunakan untuk pengujian kinerja material berupa nilai konduktansi padatan dengan *impedance spectroscopy* sebagai rujukan, dan pengujian nilai konduktor ionik pada sel hasil rakitan. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa sel rakitan dapat digunakan sebagai alat uji konduktansi padatan ionik. Nilai padatan ionik yang diperoleh berada pada rentang $10^{-3.5}$ S/cm. Tahap penelitian selanjutnya (tahun ke 2) adalah pengujian sel sensor pada keadaan gas inert dan NO_x.

DAFTAR ISI

A. LAPORAN HASIL PENELITIAN

PRAKATA

DAFTAR ISI i

DAFTAR GAMBAR ii

DAFTAR LAMPIRAN iii

BAB I PENDAHULUAN 1

BAB II TINJAUAN PUSTAKA 4

BAB III TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN 16

BAB IV METODE PENELITIAN 17

BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN 24

BAB VI KESIMPULAN DAN SARAN 38

DAFTAR PUSTAKA 39

B. DRAF ARTIKEL ILMIAH 40

C. SINOPSIS PENELITIAN LANJUTAN 41

DAFTAR GAMBAR

- Gambar 2.1. Sketsa Sensor Amperometrik
- Gambar 2.2. Struktur NASICON, sumber: Goodenough et al (1976)
- Gambar 2.3. *Bootleneck* pada NASICON, sumber : Hong, 1976
- Gambar 2.4. Spektra Inframerah NASICON, sumber : Qiu et al (2003)
- Gambar 2.5. Difraktogram NASICON (Essoumhi et al 2004)
- Gambar 2.6. Proses Nukleasi dan Difusi Ion pada Reaksi Padat-padat
- Gambar 2.7. Struktur Kristal Na_3PO_4 (a) Penyusunan $(\text{PO}_4)^{3-}$ dalam Na_3PO_4 Terhadap Sumbu XY, (b) Struktur Na_3PO_4 Terhadap Sumbu XYZ, sumber : Belik et al, 1999
- Gambar 2.8. Difraktogram Na_3PO_4 , (Sumantri, 2005)
- Gambar 2.9. Struktur ZrSiO_4 sumber : Kolesov et al, 2001
- Gambar 2.9. Struktur ZrSiO_4 sumber : Kolesov et al, 2001
- Gambar 2.9. Struktur ZrSiO_4 sumber : Kolesov et al, 2001
- Gambar 4.1. Bagan Alir Penelitian
- Gambar 4.2. Bagan Alir Preparasi Penambahan Aditif dan Pengulangan Sintering
- Gambar 4.3. Bagan Alir Preparasi Pengadukan dengan Aseton
- Gambar 4.4 Skema bagian-bagian rancangan Sel
- Gambar 4.5. Penampang lintang rancangan sel sensor
- Gambar 5.1 Diraktogram pengaruh penambahan aditif terhadap sintesis NASICON
- Gambar 5.2 Difraktogram pengaruh pengulangan sintering pada sampel tanpa aditif
- Gambar 5.3 Difraktogram pengaruh pengulangan *sintering* pada sampel yang ditambahkan aditif HNO_3
- Gambar 5.4. Konduktivitas NASICON yang Dipreparasi Tanpa Aditif
(a) 1 kali *sintering* (b) 2 kali *sintering* (c) 3 kali *sintering*
- Gambar 5.5. Konduktivitas NASICON yang Dipreparasi dengan Penambahan Aditif HNO_3 (a) 1 kali *sintering* (b) 2 kali *sintering* (c) 3 kali *sintering*
- Gambar 5.6. Rangkaian alat hasil rakitan digunakan untuk mengukur konduktivitas padatan ionik dan akan digunakan sebagai sel sensor
- Gambar 5.7 Skema Pengukuran Konduktivitas NASICON Menggunakan Sel

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Nitrogen oksida (NO_x) merupakan komponen polusi udara yang menyebabkan terjadinya hujan asam dan kabut fotokimia. Senyawa oksida ini juga dapat menyebabkan gangguan syaraf dan organ pernapasan. NO_x di udara terutama bersumber dari emisi gas buang kendaraan bermotor dan fasilitas mesin bakar tak bergerak seperti tungku bakar dan mesin diesel (Miura et.al, 1994). Monitoring dan kontrol emisi gas pencemar dari sumbernya merupakan merupakan aktivitas penting dalam upaya menekan laju pencemaran udara.

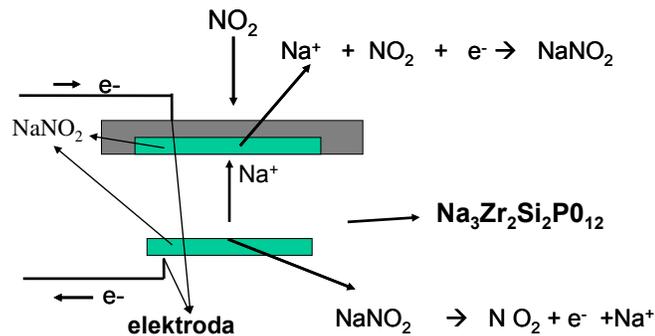
Penentuan kadar gas NO_x dapat dilakukan, misalnya, dengan instrument spektroskopi. Peralatan pengukur kadar NO_x ini bekerja berdasarkan sistem luminisensi kimia atau absorpsi sinar infra merah. Pengukuran gas NO_x secara tidak langsung juga dapat dilakukan dengan instrument kromatografi gas. Tetapi peralatan-peralatan tersebut biasanya tidak cocok digunakan sebagai sistem kontrol 'on-site' karena waktu pengukuran yang lama, ukuran peralatan yang besar dan biaya yang relatif mahal (Jiang , et.al, 1996; Miura , 1998).

Alternatif pengukuran gas NO_x yang lain adalah menggunakan sensor amperometric. Sensor ini bekerja atas dasar prinsip sel elektrokimia. Konsentrasi gas NO_x yang diukur merupakan variable yang menentukan besarnya arus listrik yang dihasilkan oleh sel elektrokimia. Komponen utama dalam pembuatan sensor amperometric untuk deteksi NO_x adalah konduktor ionik Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ atau dikenal dengan sebutan NASICON (*Sodium Super Ionic Conductor*).

Melalui penelitian terdahulu, kelompok peneliti pengusul telah mengembangkan material konduktor ionik untuk sensor gas NO_x dan diperoleh karakter material yang sangat mirip dengan NASICON. Untuk menguji kinerjanya pada kondisi aplikasi dan untuk mengevaluasi peluang penggunaan material hasil preparasi tersebut perlu dilakukan studi kinerja material dalam rangkaian sel sensor pada kondisi pengukuran kadar gas NO_x.

B. Urgensi Penelitian

Sebagaimana telah diuraikan, konduktor ionik NASICON merupakan komponen paling penting dalam sensor gas. Pada sel sensor yang menggunakan NASICON, ion natrium merupakan spesi ion penghantar arus listrik. Material ini juga berperan sebagai membran yang memisahkan dua setengah sel elektrokimia (Jiang et.al, 1996; Miura N et al., 1998; Yang Y et.al, 2000). Untuk sensor gas NOx prinsip kerja sensor ini ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1.1. Prinsip kerja sensor amperometric gas NOx

Pada saat ini kelompok peneliti pengusul telah berhasil mengembangkan metode preparasi NASICON melalui reaksi padat-padat yang dimodifikasi. Modifikasi yang telah dilakukan adalah: kontrol luas kontak antara precursor zat padat yang bereaksi (luas permukaan padatan), penambahan aditif organik, prosedur pencampuran, dan perlakuan panas. Keuntungan reaksi padat-padat yang telah dimodifikasi dibandingkan metode sol-gel adalah teknik yang lebih sederhana dan bahan baku yang relatif murah.

Hasil yang telah diperoleh menunjukkan bahwa material NASICON yang dibuat menunjukkan sifat kristalinitas yang sangat mirip dengan material yang dipreparasi melalui metode sol-gel (Traversa et.al, 2000). Pada saat ini, sedang dilakukan optimasi atas metode preparasi hingga, diharapkan, diperoleh material dengan konduktansi yang memenuhi syarat. Karena itu material konduktor ionik (serupa NASICON) hasil preparasi berpotensi untuk dikembangkan sebagai komponen sensor gas NOx. Untuk mengetahui kinerja material hasil preparasi

tersebut, melalui penelitian yang diusulkan ini, material serupa NASICON yang telah dikembangkan harus dipelajari kinerjanya pada kondisi pengukuran gas NO_x .

Peralatan sensor yang berbasis NASICON merupakan peralatan yang penting untuk memonitor kadar pencemaran udara oleh polutan NO_x . Penguasaan dan pengembangan teknologi sensor untuk deteksi polutan sangat penting untuk dilakukan karena sebagai langkah pertama dalam pengendalian masalah lingkungan

C. Masalah Penelitian

Target akhir penelitian ini adalah mengungkap permasalahan: “Bagaimanakah rangkaian dan kinerja sel sensor yang menggunakan material hasil preparasi yang dapat digunakan untuk pengukuran kadar gas NO_x ?”

Secara lebih terperinci masalah penelitian ini adalah:

- a. (Tahun 1) Metode bagaimanakah yang dapat diterapkan untuk merakit komponen-komponen sensor (elektrode auxiliary, pasta Au, dan elektrode Pt) menjadi rangkaian sel sensor amperometrik untuk gas NO_x ?
- b. (Tahun 2) Bagaimanakah sifat linieritas sel sensor terhadap konsentrasi NO_2 ?
- c. (Tahun 2) Bagaimanakah waktu respon sel sensor terhadap perubahan konsentrasi?
- d. (Tahun 3) Berapakah rentang konsentrasi kerja sel sensor hasil rakitan?
- e. (Tahun 3) Bagaimanakah pengaruh gangguan gas interferensi (SO_2) terhadap hasil pengukuran gas NO_x ?

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Sensor Elektrokimia

Secara umum sensor adalah alat yang dapat mengubah suatu besaran fisis ke suatu besaran terukur/besaran listrik sehingga dapat dianalisis dengan rangkaian listrik tertentu. Sensor kimia adalah alat yang berfungsi merespon suatu partikel analit melalui reaksi kimia baik secara kualitatif maupun kuantitatif, kemudian diubah menjadi data atau besaran yang dapat dianalisis. Berdasarkan respon yang dapat diterima, sensor kimia digolongkan menjadi sensor elektrokimia, sensor optik, sensor piezo-elektrik dan sensor termal. Aplikasi sensor kimia sangat luas, diantaranya dalam mengamati proses kimia, aplikasi dibidang kesehatan, kontrol dalam proses industri serta monitoring lingkungan (Eggins, 1996).

Faktor yang mempengaruhi kinerja sebuah sensor adalah selektifitas, sensitifitas, akurasi, waktu tanggap (*reponse time*), *recovery time* dan ketahanan sensor itu sendiri. Selektifitas adalah kemampuan sensor untuk merespon satu analit saja (Eggins, 1996). Beberapa sensor gas menggunakan teknik katalitik untuk meningkatkan selektifitas sensor, seperti penggunaan katalis WO_3 pada sensor gas NO_x (Ono et al, 2000).

Sensitifitas dan akurasi adalah kemampuan sensor untuk dapat menerima rangsangan yang sangat kecil dengan ketepatan yang sangat tinggi. Waktu tanggap adalah waktu yang diperlukan sensor untuk dapat merespon suatu analit. Sedangkan *recovery time* adalah waktu yang diperlukan sensor untuk mendeteksi analit berikutnya. Sensor yang baik harus memiliki ketahanan terhadap beberapa faktor seperti suhu, uap air dan analit pengganggu (Eggins, 1996).

Sensor elektrokimia adalah jenis sensor kimia yang bekerja dengan prinsip mengukur arus atau potensial yang dihasilkan oleh reaksi redoks spontan. Sensor elektrokimia yang dikembangkan sebagai sensor gas diantaranya sensor potensiometri dan amperometri. Sensor potensiometri bekerja berdasarkan pengukuran beda potensial elektroda saat arus listrik tidak mengalir. Sedangkan

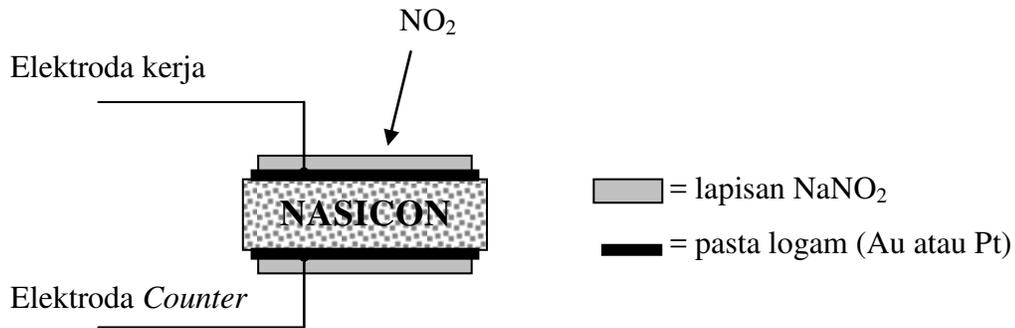
prinsip kerja sensor amperometri adalah mengukur besarnya arus yang dihasilkan dari reaksi elektrokimia melibatkan analit, sehingga arus yang timbul sebanding dengan konsentrasi analit (Do et al, 2007).

Sensor potensiometri dan amperometri memiliki beberapa kelebihan. Pertama, memiliki batasan yang luas dalam pengembangan material sensor karena memiliki banyak sifat dan karakter yang dapat divariasikan. Kedua, dapat digunakan dalam proses pengukuran langsung, karena ukurannya yang relatif kecil. Ketiga, penggunaannya mudah dan murah untuk analisis industri. Namun sensor potensiometri memiliki sensitifitasnya yang lebih rendah dibandingkan sensor amperometri (Andrei, 1999).

Kelebihan sensor amperometri adalah arus responnya sebanding dengan konsentrasi analit, maka perubahan konsentrasi analit yang sangat kecilpun akan terdeteksi. Oleh karena itu sistem sensor amperometrik banyak dikembangkan sebagai sensor gas. Sensor amperometri telah digunakan dalam sensor gas NO_x, CO₂, SO_x dan gas beracun lainnya (Do et al, 2007).

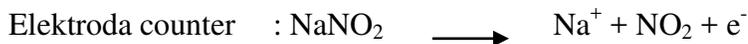
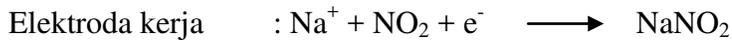
Dalam pembuatannya, sensor ini terdiri dari 3 jenis elektroda yaitu, elektroda kerja (*sensing electrode*), *counter electrode* dan elektroda pembanding (*reference electrode*). Elektroda kerja bertugas untuk berinteraksi dengan gas yang akan diukur. Pada bagian ini akan terjadi reaksi oksidasi dan reduksi sehingga dihasilkan elektron yang berpindah dari elektroda kerja. Elektroda lainnya (*counter electrode* and *reference electrode*) digunakan untuk mengatur kesetimbangan muatan dan mengontrol kinerja sensor. Perbedaan muatan antara elektroda kerja dengan elektroda *counter* digunakan untuk menghasilkan aliran elektrik yang merupakan sinyal keluaran pada sensor.

Komponen utama yang paling penting pada sensor amperometrik adalah konduktor ionik padat (*Solid Ionic Conductor*, SIC). Beberapa konduktor ionik yang biasa digunakan berbasis natrium, litium, magnesium dan zirconium. Salah satu konduktor ionik berbasis natrium adalah NASICON. Berikut adalah contoh susunan sensor amperometrik untuk gas NO_x dengan menggunakan NaNO₂ sebagai fasa pendukung.



Gambar 2.1. Sketsa Sensor Amperometrik

Prinsip kerja sensor NO_x didasarkan pada reaksi reduksi dan oksidasi yang terjadi pada gas NO₂ dengan lapisan NaNO₂. Pada saat gas NO_x berinteraksi dengan lapisan NaNO₂ pada elektroda kerja, maka NO₂ bereaksi dengan Na⁺. Sedangkan pada elektroda *counter*, NaNO₂ terurai menjadi Na⁺ dan NO₂ (Ono et al, 2000). Reaksi yang terjadi adalah :



Dalam proses ini terjadi perpindahan ion natrium pada konduktor ionik dari elektroda *counter* menuju elektroda kerja. Elektron yang mengalir akan menghasilkan arus listrik yang kemudian menjadi keluaran yang diperoleh sensor. Besarnya arus akan sebanding dengan konsentrasi NO₂ yang berinteraksi. Sedangkan gas NO terlebih dahulu dapat dikonversi menjadi NO₂ melalui proses katalitik ataupun oksidasi (Ono et al, 2000).

B. Konduktor Ionik

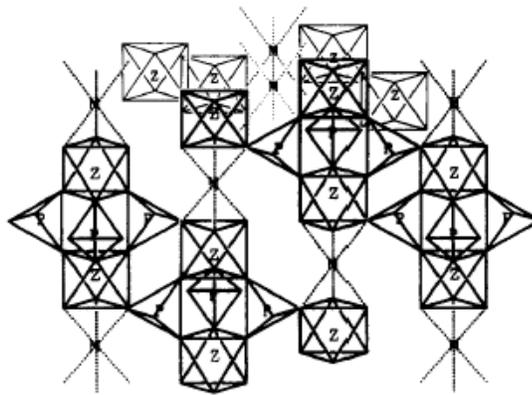
Konduktor ionik adalah elektrolit padat yang dapat menghantarkan muatan melalui pergerakan ion. Padatan yang memiliki konduktivitas lebih dari 10⁻²-10⁻³ S/m dapat digolongkan sebagai *fast ion conductor* atau *superionic conductor* (Nalbandyan, tanpa tahun). Konduktor ionik memiliki sifat diantara kristalin padat dan elektrolit cair. Kristalin memiliki struktur kaku dan ion yang tak bergerak

sedangkan elektrolit cair memiliki struktur tak tetap dan mengandung ion bergerak (Ismunandar, 2004).

Berdasarkan jenis muatan yang dihantarkan, konduktor ionik dibagi menjadi konduktor kation dan anion. Konduktor kation yang telah dipublikasikan diantaranya berbasis ion Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Cu^+ , Ti^+ , dan Mg^+ , sedangkan konduktor anion berbasis ion F^- dan O^{2-} (Nalbandyan, tanpa tahun). Konduksi oleh ion dihubungkan karena adanya cacat Schottky atau cacat Frenkel pada kisi kristal (West, 1989). Salah satu konduktor kation yang tergolong *fast ionic* berbasis ion Na^+ adalah NASICON.

C. NASICON

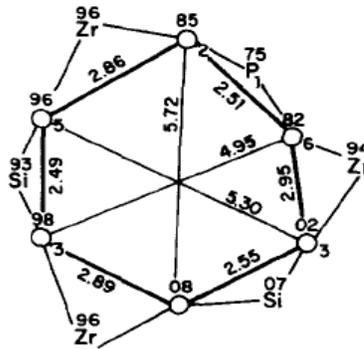
NASICON adalah akronim dari *Sodium Super Ionic Conductor*. NASICON memiliki struktur kaku tiga dimensi dan distabilkan oleh ion alkali yang bergerak. Struktur tiga dimensi terbentuk oleh oktahedral ZrO_6 yang berikatan dengan tetrahedral PO_4 atau SiO_4 , sedangkan masing-masing PO_4 dan SiO_4 berikatan dengan empat oktahedral ZrO_6 seperti yang diperlihatkan pada Gambar 2.2 (Goodenough et al, 1976).



Gambar 2.2. Struktur NASICON, sumber: Goodenough et al (1976)

Tiga ZrO_6 oktahedral yang berikatan dengan satu PO_4 dan dua SiO_4 tetrahedral dalam struktur NASICON membentuk suatu *bottleneck* heksagonal seperti pada Gambar 2.3. Jari-jari terkecil *bottleneck* yang berbentuk heksagonal

tersebut adalah $4,95\text{\AA}$, dimana jari-jari tersebut berukuran dua kali lebih besar dari jumlah jari-jari ion Na^+ dan O^{2-} yaitu $4,8\text{\AA}$ (Hong, 1976).



Gambar 2.3. *Bootleneck* pada NASICON, sumber : Hong, 1976

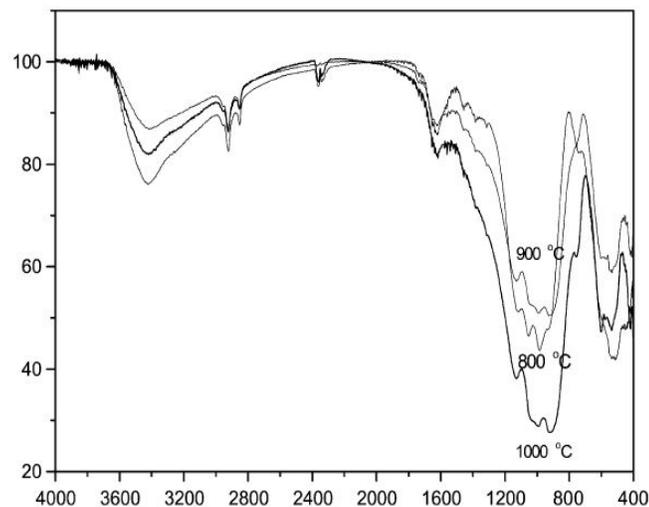
Penelitian NASICON telah banyak berkembang sejak dipublikasikan oleh Goodenough dan Hong pada 1976. Ada dua metode yang bisa digunakan dalam sintesis NASICON, yaitu metode sol-gel dan reaksi padat-padat (*solid state reaction*). Metode sol-gel umumnya menggunakan pereaksi organik dalam proses sintesis NASICON, seperti campuran logam alkoksida-tetraetoksisilane, natrium-butoksida, zirconium n-propoksida dan tributyl fosfat (Ahmad et al, 1995). Campuran lain yang digunakan adalah ZrOCl_2 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dan $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ (Mouazer et al 2003) dan (Qiu et al 2004). Obata et all (2005) mensintesis NASICON dari campuran $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ dan NaOC_2H_5 . Sedangkan Shimizu et al (2000) mereaksikan $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ yang divariasikan dengan berbagai asam hidroksi seperti asam laktat, asam tartarat dan asam sitrat.

Pada sintesis menggunakan metode sol-gel banyak pertimbangan yang harus diperhatikan, salah satunya adalah tahapan preparasi yang cukup rumit dan pereaksi yang digunakan cukup banyak. Oleh karena itu dilakukan sintesis NASICON dengan reaksi padat-padat. Saat pertama dipublikasikan Goodenough dan Hong (1976) mensintesis NASICON melalui reaksi padat-padat dari campuran Na_2CO_3 , SiO_2 , ZrO_2 dan NH_4HPO_4 begitu pula Lee et al (2003), Kale et al (2003). dan Banga et al (2004). Sadaoka et al (2007) menjadikan campuran Na_2CO_3 , ZrSiO_4 , Na_2HPO_4 and H_3PO_4 menjadi bahan dasar pembuatan NASICON. Sedangkan

campuran sederhana antara ZrSiO_4 dan Na_3PO_4 digunakan oleh Min et al (2003), Kida et al (2001) dan Ono et al (2000) dalam sintesis NASICON yang digunakan sebagai komponen sensor gas SO_2 , CO_2 dan NO_2 .

Gugus fungsi yang terdapat pada NASICON dikarakterisasi menggunakan spektroskopi inframerah. NASICON memberikan serapan yang khas disekitar bilangan gelombang 400-1600 cm^{-1} . Puncak serapan pada bilangan gelombang 420-750 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk ZrO_6 , PO_4^{3-} dan SiO_4^{4-} . Sedangkan vibrasi ulur ZrO_6 , PO_4^{3-} dan SiO_4^{4-} ditunjukkan dengan adanya puncak serapan disekitar 800-1091 (Zhang et al, 2003).

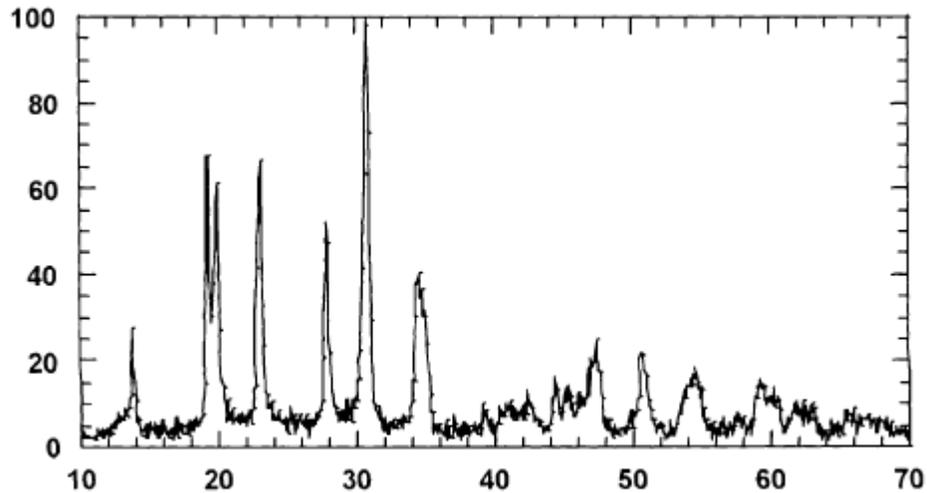
Pada Gambar 2.4 puncak disekitar 560 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi asimetris ikatan O—P—O. Puncak pada rentang 890-920 cm^{-1} menunjukkan ikatan P—O—P. 1051-940 cm^{-1} menandakan adanya vibrasi PO_4^{3-} , sedangkan vibrasi ion $\text{PO}^{()}$ ditunjukkan oleh puncak disekitar 1130 cm^{-1} (Qiu et al, 2003).



Gambar 2.4. Spektra Inframerah NASICON, sumber : Qiu et al (2003)

ZrO_2 adalah salah satu hasil sampingan pada pembentukan NASICON. Adanya ZrO_2 dapat mempengaruhi konduktivitas NASICON pada suhu rendah. Dengan menggunakan difraksi sinar-X dapat diketahui apakah NASICON telah terbentuk, selain itu dapat dilihat produk sampingan yang mungkin terbentuk pada sintesis NASICON (Qiu et al, 2003). Pola difraksi tiap kristal sangat khas,

Gambar 2.5 menunjukkan difraksi sinar-X pada NASICON. Puncak yang menunjukkan NASICON berada pada $2\theta = 13, 19, 20, 23, 28, 31$ dan 34 . Sedangkan ZrO_2 ditunjukkan pada $2\theta = 31,5$ dan 36 (Yang et al, 2000) dan (Qiu et al, 2003).



Gambar 2.5. Difraktogram NASICON (Essoumhi et al 2004)

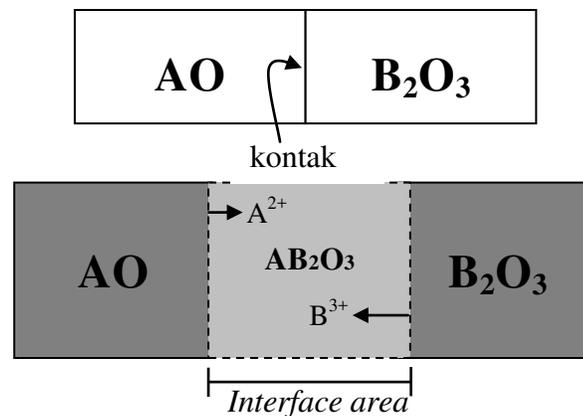
Mikrostruktur pada permukaan NASICON dikarakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM), sedangkan konduktivitas di analisis menggunakan *Impedance Spectroscopy* (IS). Konduktivitas adalah banyaknya ion atau elektron yang dapat dihantarkan oleh suatu material. Telah dilaporkan bahwa nilai konduktivitas sangat dipengaruhi oleh kerapatan NASICON. Semakin tinggi kerapatan material, maka nilai konduktivitasnya akan semakin bertambah. (Ignaszak et al, 2005). Beberapa konduktivitas NASICON telah dilaporkan diantaranya oleh Goodenough et al (1976) sebesar $0,20$ S/cm, sedangkan Hong, (1976) dan Nicholas et al (1985) sebesar $0,22$ S/cm, pengukuran dilakukan pada suhu 300°C .

D. Reaksi Padat-padat

Pembentukan padatan polikristalin biasanya menggunakan reaksi langsung dari campuran material padat sebagai prekursor. Campuran padatan tidak dapat bereaksi pada suhu ruang, namun reaksi baru dapat berlangsung pada suhu yang tinggi sekitar 1000 sampai 1500°C. Pada reaksi padat-padat faktor termodinamika dan kinetik sangat berperan. Pertimbangan termodinamika ditunjukkan apabila saat reaksi berlangsung melibatkan energi bebas bernilai negatif. Sedangkan faktor kinetik menentukan kecepatan dalam terjadinya reaksi (West, 1989).

Pada reaksi padatan laju reaksi dipengaruhi oleh tiga faktor yaitu area kontak antara permukaan reaktan, laju nukleasi produk dan laju difusi ion pada pembentukan produk. Luas permukaan suatu padatan dapat ditingkatkan dengan memperkecil ukuran partikel melalui proses penggerusan dalam *ball mill*. Luas permukaan yang semakin besar mengakibatkan area kontak reaksi pada reaktan akan semakin tinggi. Dalam aplikasi, area kontak suatu padatan lebih kecil dibandingkan luas permukaannya. Sehingga area kontak dapat ditingkatkan dengan mengubah padatan serbuk menjadi pelet (West, 1989).

Nukleasi terbentuk apabila terjadi reaksi antar muka pada reaktan. Proses nukleasi akan menghasilkan suatu *interface area* antara reaktan, yang merupakan produk reaksi. Nukleasi dapat dipermudah jika reaktan memiliki kesamaan atau kemiripan struktur dengan produk yang akan dihasilkan. Dengan adanya kesamaan struktur, energi dalam proses penyusunan ulang reaktan menjadi produk menjadi lebih kecil. (Rao, 1997)



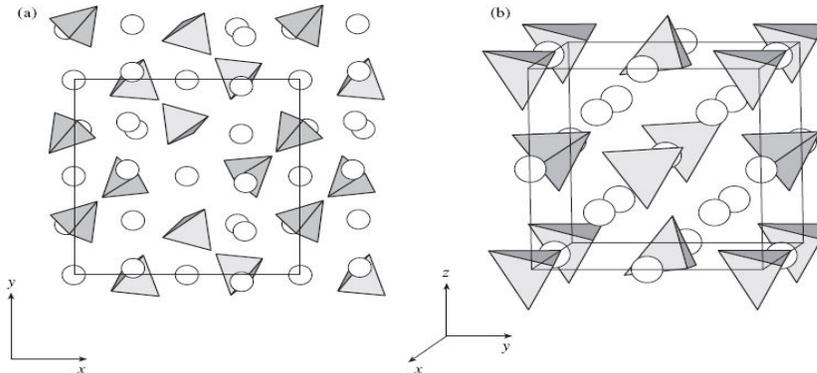
Gambar 2.6. Proses Nukleasi dan Difusi Ion pada Reaksi Padat-padat

Proses nukleasi disertai dengan difusi ion reaktan ke arah *interface area* sehingga reaksi dapat terus berlangsung. Gambar 2.6 menunjukkan proses difusi ion pereaksi hingga diperoleh lapisan produk. Laju difusi akan dipengaruhi oleh ukuran partikel, jika ukuran partikel terlalu besar maka ion harus berdifusi lebih jauh untuk mencapai *interface area* (Rao, 1997).

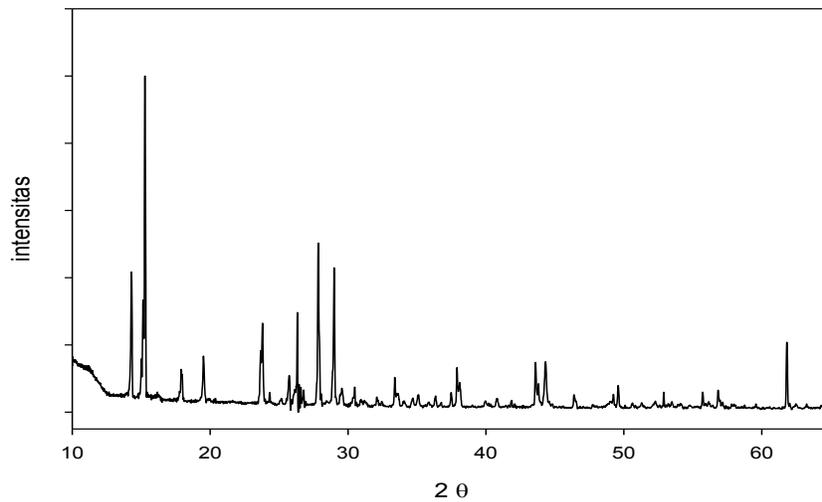
Reaksi padat-padat memiliki beberapa kelemahan. Pertama, tidak ada cara untuk memonitor perkembangan reaksi, sehingga reaksi yang ideal diperoleh dengan cara mencoba-coba (*trial and error*). Kedua, jika pada proses reaksi tidak terbentuk lelehan, maka reaksi harus berlangsung pada bentuk padatan yang mengakibatkan difusi ion akan berjalan lama dan laju reaksi menjadi lambat. Ketiga, sulit memperoleh produk reaksi yang homogen, meski proses reaksi berlangsung sempurna. (Rao, 1997). Peningkatan homogenitas dapat dilakukan dengan cara menambahkan suatu aditif yang mudah menguap pada saat preparasi, sehingga diperoleh campuran berbentuk pasta. Campuran yang berbentuk pasta dapat dihomogenkan menggunakan *ball mill* sekitar 15 sampai 30 menit, kemudian aditif diuapkan. (West, 1989).

E. Natrium Pospat (Na_3PO_4)

Natrium fosfat (Na_3PO_4) berwujud padatan putih yang memiliki struktur kristal tetragonal pada suhu ruang, sedangkan pada suhu 320-330 °C kristal memiliki struktur kubik seperti pada Gambar 2.7 (b). Panjang ikatan P—O sekitar 1,55-1,57 Å, sedangkan panjang ikatan Na—O sekitar 2,20-2,98 Å. Pada tetrahedral PO_4 , sudut antara O—P—O sekitar 108°-111° (Belik et al, 1999).



Gambar 2.7. Struktur Kristal Na_3PO_4 (a) Penyusunan $(\text{PO}_4)^{3-}$ dalam Na_3PO_4 Terhadap Sumbu XY, (b) Struktur Na_3PO_4 Terhadap Sumbu XYZ, sumber : Belik et al, 1999

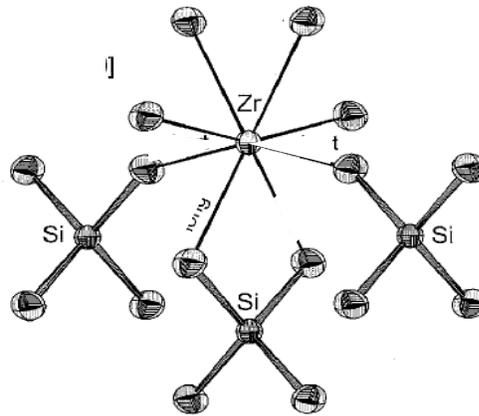


Gambar 2.8. Difraktogram Na_3PO_4 , (Sumantri, 2005)

Gambar 2.8 menunjukkan hasil analisa XRD Na_3PO_4 pada penelitian sebelumnya (Sumantri, 2005). Difraktogram menunjukkan puncak-puncak pada $2\theta = 14, 15, 18, 20, 24, 26, 28, 29$ dan 38 .

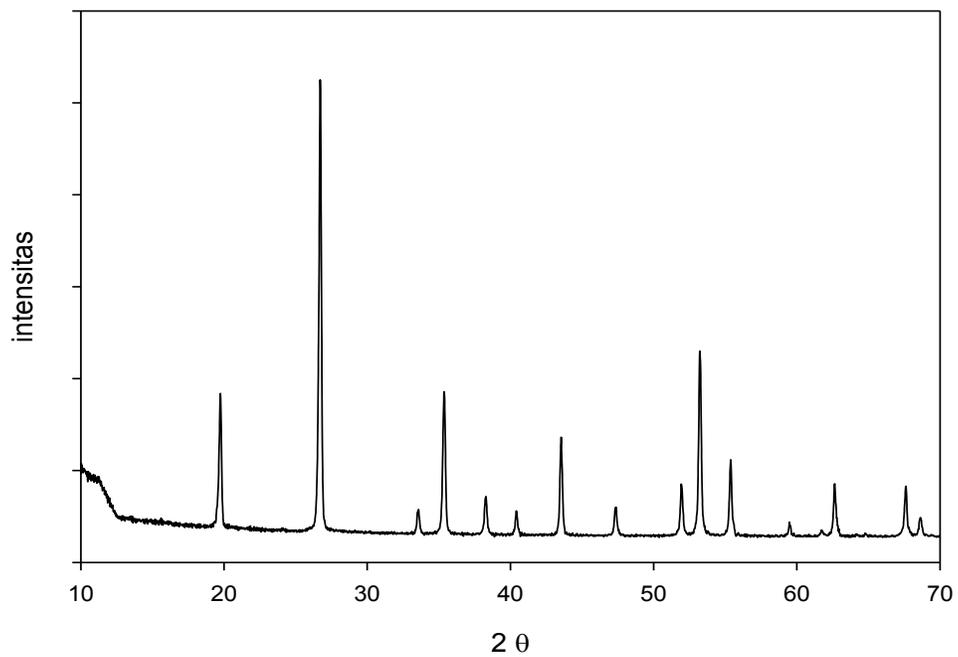
F. Zirkonium Silikat (ZrSiO_4)

Zirkonium silikat (ZrSiO_4) memiliki struktur kristal tetragonal, tiap atom Zr dikelilingi oleh gugus SiO_4 . Masing-masing atom zirkonium dikelilingi oleh delapan atom oksigen, seperti pada Gambar 2.9. Panjang ikatan empat atom oksigen dengan Zr adalah $2,15\text{\AA}$, sedangkan empat atom oksigen lainnya memiliki panjang ikatan $2,29\text{\AA}$ dengan atom Zr. Pada sistem tetrahedron SiO_4 panjang ikatan Si—O $1,61\text{\AA}$, dua ikatan O—O $2,42\text{\AA}$ dan empat ikatan O—O lainnya $2,73\text{\AA}$.



Gambar 2.9. Struktur ZrSiO_4 sumber : Kolesov et al, 2001

Pada gambar 2.10 menunjukkan spektrogram dari ZrSiO_4 hasil penelitian sebelumnya (Sumantri, 2005). Puncak pada $2\theta = 20, 28, 34, 35, 38, 40, 43, 53$ merupakan ciri khas dari ZrSiO_4 . Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah ZrSiO_4 (aldrich) 325 mesh.



Gambar 2.10. Difraktogram ZrSiO₄, sumber : Sumantri, 2005

BAB III

TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

A. TUJUAN PENELITIAN

Penelitian yang ini bertujuan untuk mengembangkan perangkat sensor gas NO_x dengan menggunakan material hasil preparasi sendiri yang telah berhasil dibuat pada penelitian sebelumnya. Untuk mengevaluasi peluang penggunaan sel sensor, pada tahap awal kinerja sel sensor akan diukur pada kondisi gas inert. Selanjutnya pengukuran dilakukan pada berbagai kadar gas NO_x.

B. MANFAAT PENELITIAN

Sebagaimana telah diuraikan, konduktor ionik NASICON merupakan komponen paling penting dalam sensor gas. Pada sel sensor yang menggunakan NASICON, ion natrium merupakan spesi ion penghantar arus listrik. Material ini juga berperan sebagai membran yang memisahkan dua setengah sel elektrokimia (Jiang et.al, 1996; Miura N et al., 1998; Yang Y et.al, 2000).

Karena itu material konduktor ionik (serupa NASICON) hasil preparasi berpotensi untuk dikembangkan sebagai komponen sensor gas NO_x. Untuk mengetahui kinerja material hasil preparasi tersebut, melalui penelitian yang diusulkan ini, material serupa NASICON yang telah dikembangkan harus dipelajari kinerjanya pada kondisi pengukuran gas NO_x.

Peralatan sensor yang berbasis NASICON merupakan peralatan yang penting untuk memonitor kadar pencemaran udara oleh polutan NO_x. Penguasaan dan pengembangan teknologi sensor untuk deteksi polutan sangat penting untuk dilakukan karena sebagai langkah pertama dalam pengendalian masalah lingkungan

BAB III

METODE PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

1. Alat

Peralatan yang digunakan pada tahap preparasi material konduktor ionik dari campuran Na_3PO_4 dan ZrSiO_4 diantaranya peralatan gelas, lumpang alu, *magnetic stirrer*, alat pembuat pelet, cawan crus, dan tungku (Uchida, IMF-72). Pada proses karakterisasi, digunakan *Impedance Spectroscopy* (IS) untuk mengetahui nilai konduktivitas material hasil preparasi.

2. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

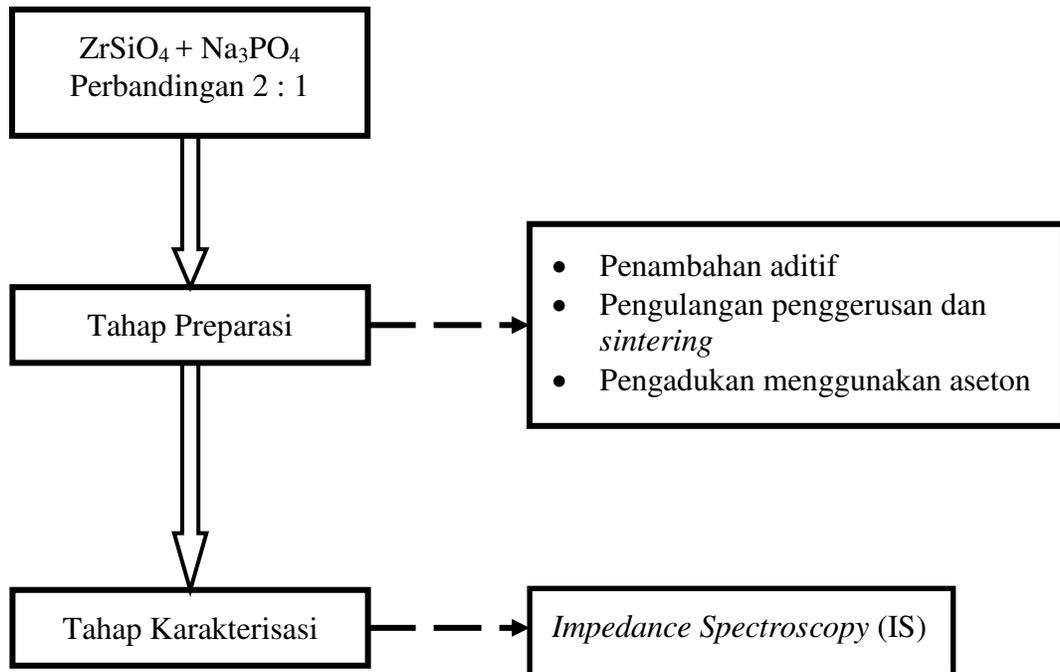
- a) ZrSiO_4 p.a (Aldrich 350 mesh)
- b) Na_3PO_4 p.a (Merck)
- c) HNO_3 p.a (Merck)
- d) Aseton p.a (Merck)
- e) Keramik fiber

B. Prosedur Penelitian

Secara skematis, penelitian yang dilakukan digambarkan pada Gambar 4.1 yang meliputi tahap preparasi dan tahap karakterisasi material konduktor ionik. Preparasi NASICON dilakukan dengan cara mencampurkan natrium zirkonium dan fosfat silikat dengan perbandingan mol 2:1. Pada tahap pencampuran dilakukan beberapa variasi, yaitu pengulangan *sintering*, penambahan aditif, dan pengadukan menggunakan stirer.

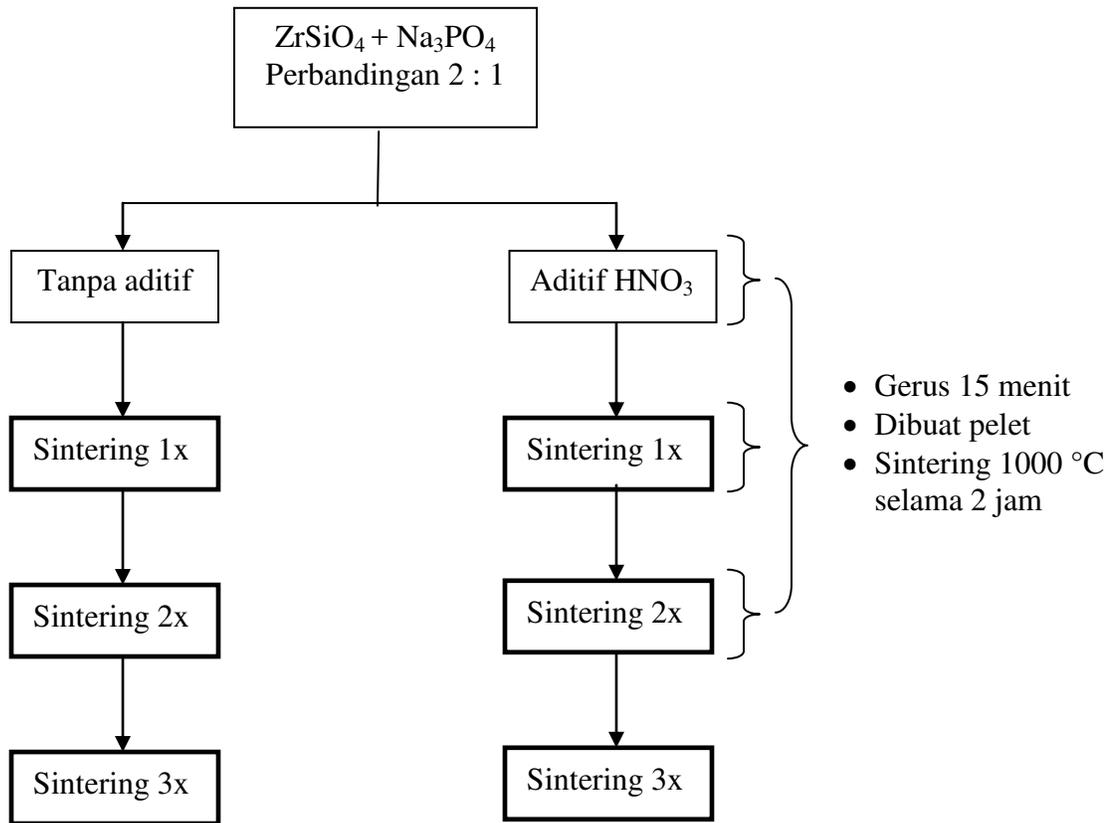
Pada tahap karakterisasi, material hasil preparasi dianalisis menggunakan IS untuk mengetahui nilai konduktivitas material hasil preparasi. Konduktivitas dinyatakan sebagai banyaknya arus listrik yang dapat dihantarkan oleh suatu zat. Pada tahap awal, analisis IS dilakukan di Badan Tenaga Atom Nasional (BATAN)

Serpong. Pada tahap selanjutnya dibuat sel yang berfungsi sebagai sensor gas NO_x dan pengukur konduktivitas sederhana.

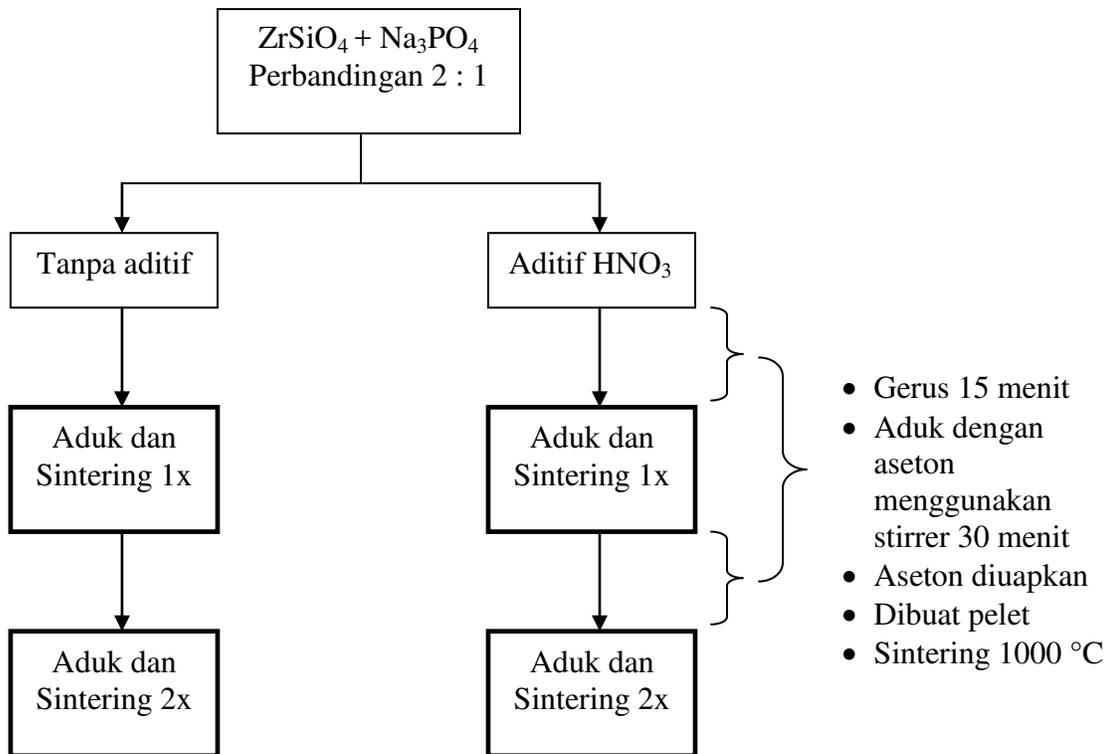


Gambar 4.1. Bagan Alir Penelitian

Prosedur yang dilakukan pada tahap preparasi meliputi pencampuran menggunakan aditif dan pengulangan *sintering*, secara ringkas ditunjukkan pada Gambar 4.2. Sedangkan metode pencampuran dengan cara pengadukan menggunakan aseton ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.2. Bagan Alir Preparasi Penambahan Aditif dan Pengulangan Sintering



Gambar 4.3. Bagan Alir Preparasi Pengadukan dengan Aseton

C. Langkah Kerja

1. Variasi penambahan aditif

10,00 g $ZrSiO_4$ dicampurkan dengan 4,47 g Na_3PO_4 kemudian digerus dalam lumpang alu selama 15 menit (campuran 1). Campuran ini lalu dibagi menjadi 2 bagian. Bagian pertama adalah sampel yang tidak ditambahkan aditif (sampel a), bagian kedua adalah sampel yang ditambahkan 1mL HNO_3 (sampel b). Setiap bagian di buat pelet masing-masing 1 g, dengan tekanan 60 Psi. Pelet yang diperoleh dipanaskan (*sintering*) pada suhu 1000 °C selama 2 jam di dalam tungku, menggunakan cawan *crus* yang dibagian alasnya diberi serat keramik (*ceramic fiber*)

2. Variasi pengulangan sintering

Variasi pengulangan sintering yang dilakukan adalah 2 dan 3 kali. Beberapa pelet hasil 1 kali sintering (sampel a) diambil kemudian digerus selama 15 menit, dibentuk pelet lalu disintering kembali pada suhu 1000 °C selama 2 jam, hingga diperoleh pelet dengan pengulangan sintering 2 kali. Proses diulangi hingga diperoleh pelet yang disintering 3 kali.

3. Variasi penambahan aditif dan pengulangan sintering

Beberapa sampel b yang telah disintering diambil kemudian digerus, dipelet dan disintering kembali hingga diperoleh sampel aditif HNO₃ dengan pengulangan sintering 2 dan 3 kali..

4. Variasi pengadukan menggunakan stirer

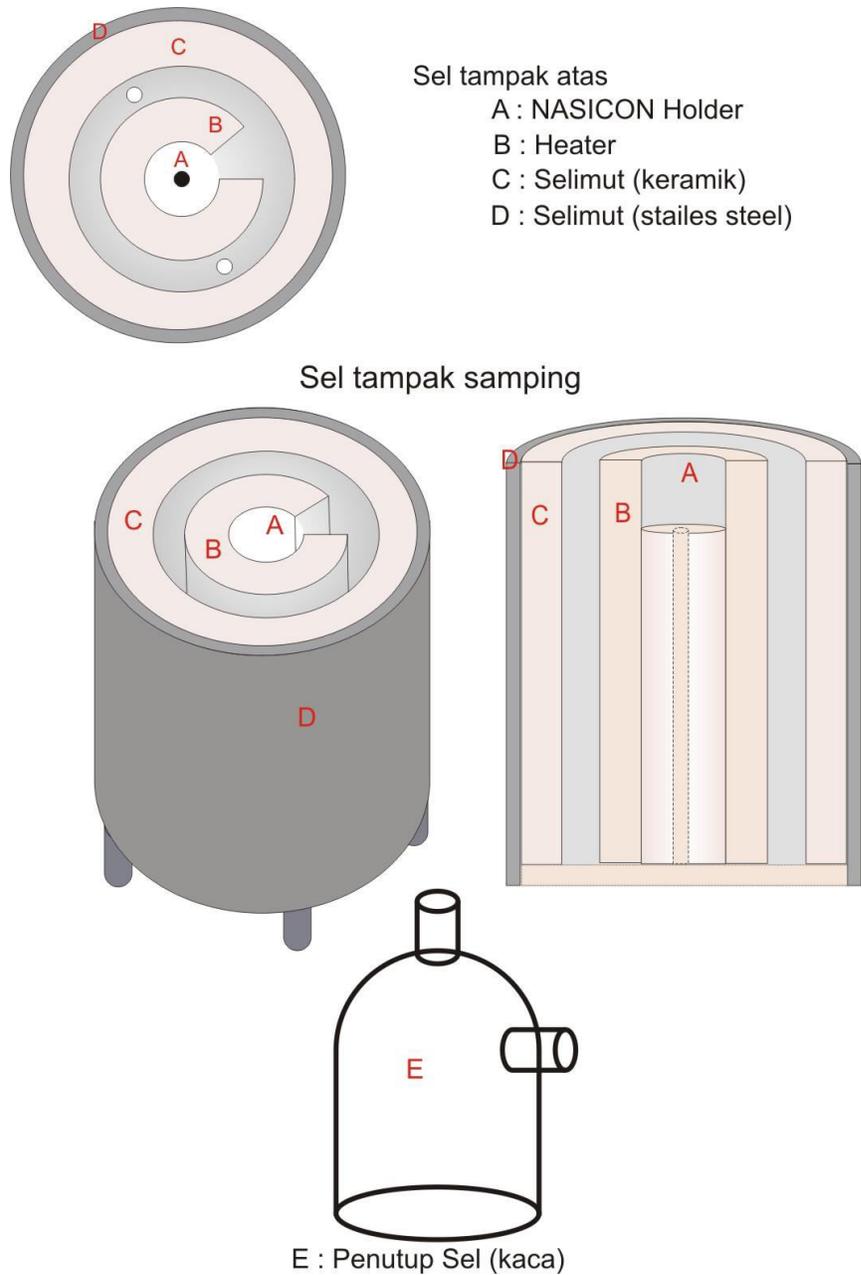
Dibuat ZrSiO₄ dan Na₃PO₄ dengan perbandingan mol 2:1. Campuran dibagi menjadi 2 bagian, bagian pertama tidak ditambahkan aditif dan bagian kedua ditambahkan HNO₃, kemudian tiap bagian digerus selama 15 menit. Masing-masing bagian distirer menggunakan aseton selama 30 menit. Lalu aseton diuapkan hingga diperoleh sampel yang kering. Sampel kering lalu di buat pelet dan disintering pada suhu 1000 °C selama 2 jam. Dilakukan pengulangan penggerusan, stirer dan sintering hingga 2 kali.

C. Penentuan Konduktivitas dan Perakitan Sel Sensor

Konduktivitas adalah nilai yang paling penting dalam sintesis material konduktor ionik. Konduktivitas NASICON dianalisis menggunakan IS, konduktivitas dinyatakan sebagai banyaknya arus listrik yang dapat dihantarkan oleh suatu zat dalam satuan luas. Analisis IS dilakukan di Badan Tenaga Atom Nasional (BATAN) Serpong dan diukur pada sel sensor yang dirakit.

1. Pembuatan Sel Sensor Gas NOx

Pada tahap ini dibuat sel yang akan berfungsi sebagai sensor gas NOx dan alat pengukur konduktivitas sederhana. Sel terdiri dari bagian pemanas (*heater*), pengatur suhu (*thermocontrol*) dan selimut. Bagian pemanas terbuat dari bahan keramik, sedangkan selimut terbuat dari stainless steel berbentuk tabung. Gambar 4.4 menunjukkan rancangan sel yang akan dibuat.



Gambar 4.4 Skema bagian-bagian rancangan Sel

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Hasil Penelitian

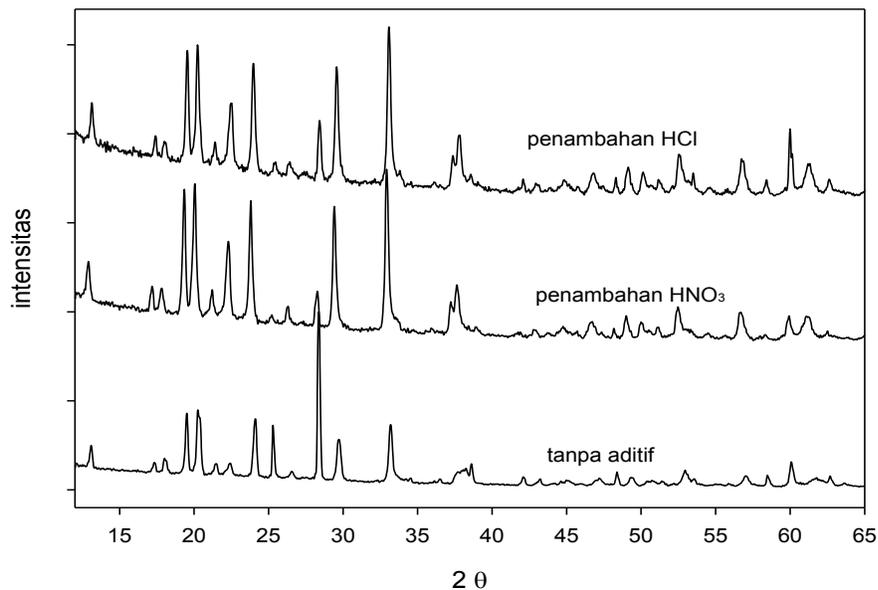
Material konduktor ionik yang diuji kinejanya dibuat melalui pencampuran padatan (serbuk) $ZrSiO_4$ dan Na_3PO_4 dengan perbandingan mol 2:1. $ZrSiO_4$ dan Na_3PO_4 . Reaksi pembentukan NASICON merupakan reaksi padat-padat yang sangat dipengaruhi oleh homogenitas dan luas permukaan pereaksi, karena itu, sebelum reaksi dilakukan proses penggerusan untuk menghomogenkan campuran. Satu gram campuran yang telah digerus diambil, kemudian dipeletkan pada tekanan yang digunakan 60 psi. Pelet yang diperoleh berbentuk tablet dengan diameter 1,3 cm dan ketebalan ± 3 mm.

Campuran pereaksi memerlukan suhu tinggi untuk dapat bereaksi menjadi material konduktor ionik. Pada penelitian ini suhu pemanasan (*sintering*) yang digunakan adalah 1000 °C selama 2 jam. Konduktor ionik yang diperoleh setelah proses *sintering* berwarna putih dan bersifat lebih keras daripada sebelum *sintering*. Pada proses pengulangan penggerusan, sampel yang dipreparasi menggunakan aditif HNO_3 yang telah disintering lebih sulit dihancurkan dibanding sampel tanpa aditif.

1. Analisis XRD

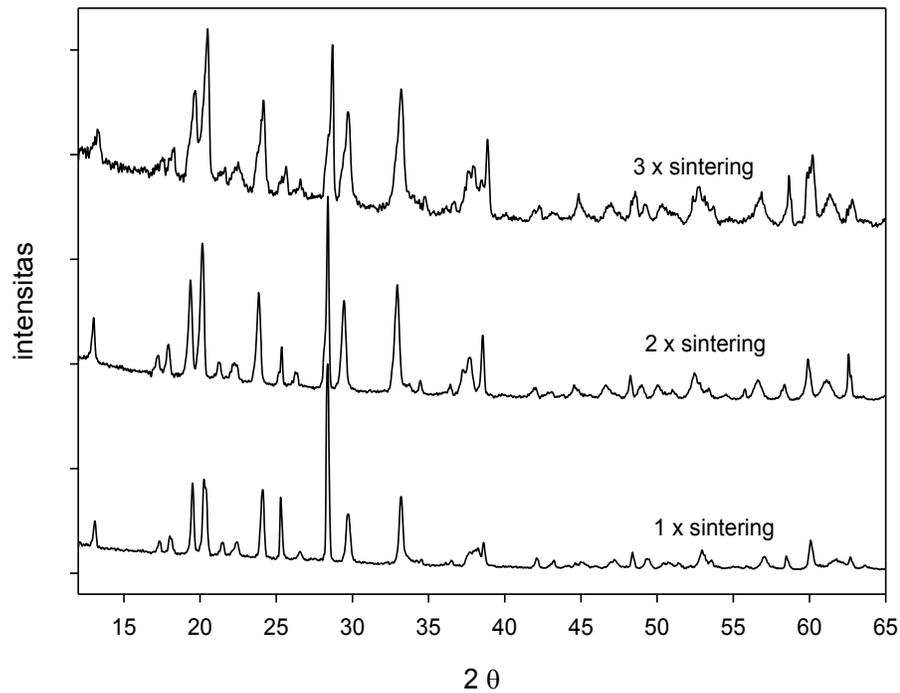
Analisa XRD dilakukan untuk mengetahui kristalinitas material NASICON hasil preparasi. Beberapa contoh hasil karakterisasi dengan menggunakan XRD ini diperlihatkan pada Gambar 4.1 sampai dengan 4.3. Gambar 4.1 menunjukkan perbandingan hasil difraksi sinar-X pada sampel tanpa penambahan aditif dengan sampel yang ditambahkan aditif HNO_3 dan HCl pada proses penggerusannya. Pada difraktogram terdapat puncak-puncak pada $2\theta = 13, 19, 20, 24, 28, 30$ dan 34 yang mengindikasikan terbentuknya material NASICON. Puncak-puncak NASICON juga ditunjukkan pada $2\theta = 42, 44, 46, 50, 54, 60$ dan 63 , namun dengan intensitas yang kecil.

Sudut difraksi yang menunjukkan keberadaan NASICON pada sampel yang digerus dengan aditif HNO_3 dan HCl memiliki intensitas yang lebih tinggi dibandingkan sampel tanpa aditif. Sudut difraksi pada $2\theta = 28$ dan 30 menunjukkan adanya perbedaan intensitas puncak antara sampel tanpa aditif dengan sampel yang dipreparasi menggunakan aditif. Pada difraktogram juga terdapat beberapa puncak yang tidak diharapkan muncul, yaitu pada $2\theta = 17, 18, 22, 23, 25,5, 27$ dan 38 , walaupun dengan intensitas yang relatif kecil.



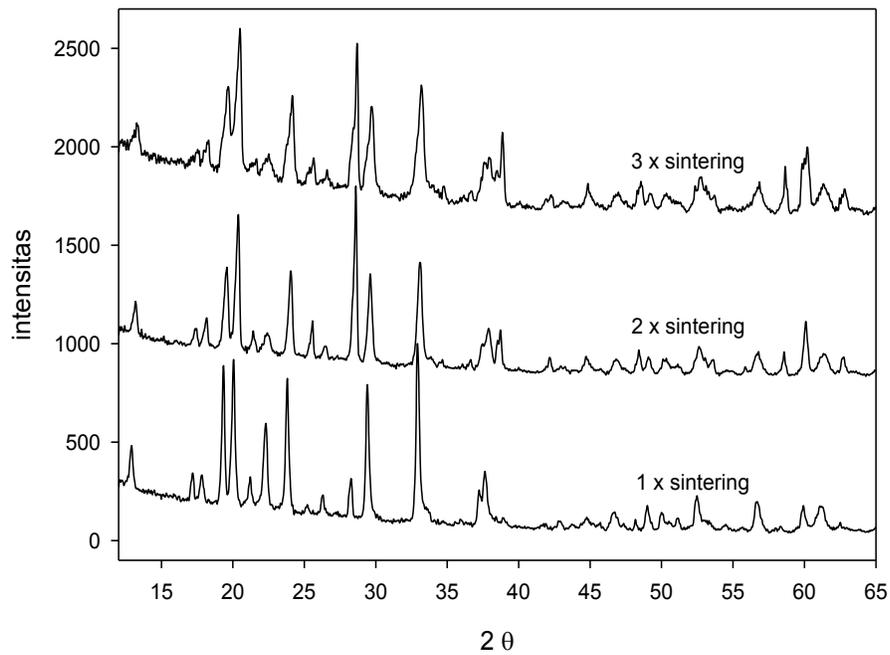
Gambar 5.1 Difraktogram NASICON yang menunjukkan pengaruh penambahan aditif terhadap hasil sintesis

Pola difraksi sinar-X pada variasi pengulangan penggerusan dan *sintering* ditunjukkan pada Gambar 5.2. Pada proses pengulangan penggerusan yang kedua dan ketiga, dapat diamati bahwa intensitas puncak NASICON semakin meningkat, terutama puncak difraksi pada $2\theta = 42, 44, 46, 50, 54, 60$ dan 63 . Difraktogram sinar-X ini menunjukkan masih adanya puncak-puncak pengotor seperti pada sampel satu kali *sintering*, yaitu pada $2\theta = 17, 18, 22, 23, 25,5, 27$ dan 38 . Puncak pengotor pada $2\theta = 25,5$ menunjukkan intensitas yang semakin menurun pada proses pengulangan *sintering* 2 dan 3 kali.



Gambar 5.2 Difraktogram NASICON yang menunjukkan pengaruh pengulangan sintering pada sampel tanpa aditif

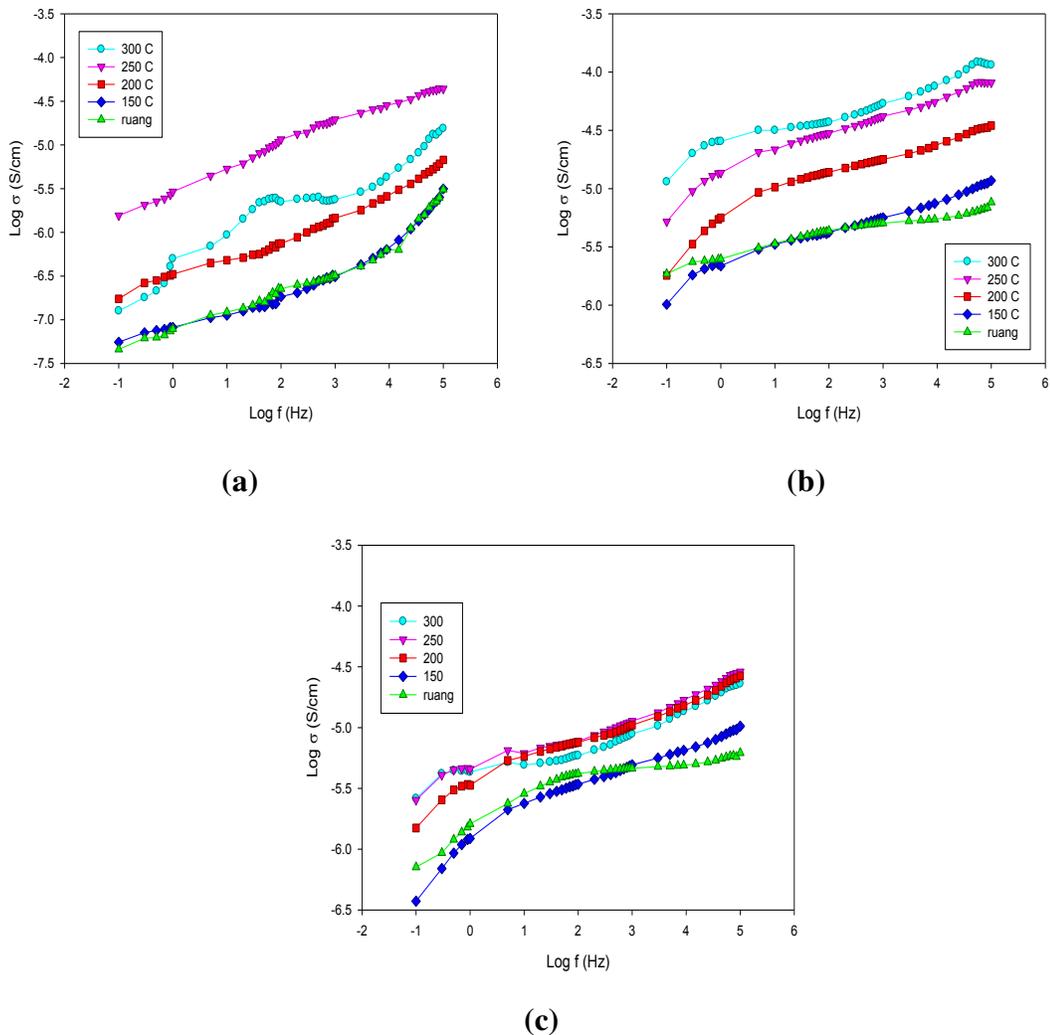
Proses pengulangan *sintering* dilakukan juga untuk sampel yang ditambah aditif HNO_3 dan HCl , hasil difraksi sinar-X ditunjukkan pada Gambar 4.6 dan Gambar 5.3. Pada sampel aditif HNO_3 dengan pengulangan sintering 2 dan 3 kali, intensitas puncak NASICON di $2\theta = 13, 19, 20, 24, 30$ dan 34 hanya mengalami sedikit peningkatan. Peningkatan puncak-puncak NASICON yang signifikan terjadi pada puncak $2\theta = 28, 42, 44, 46, 50, 54, 60$ dan 63 .



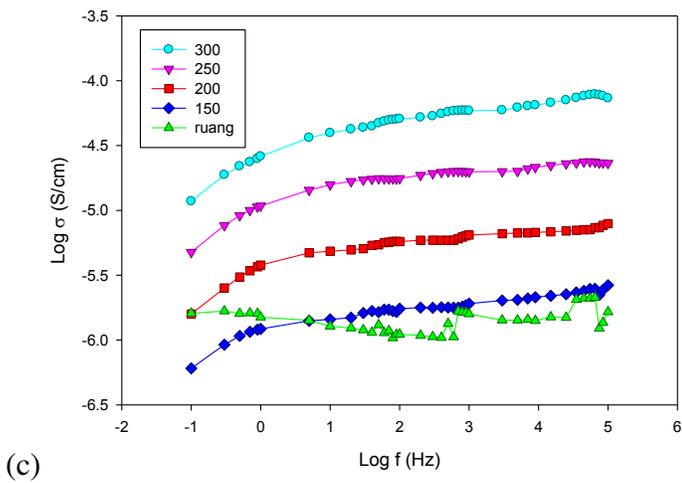
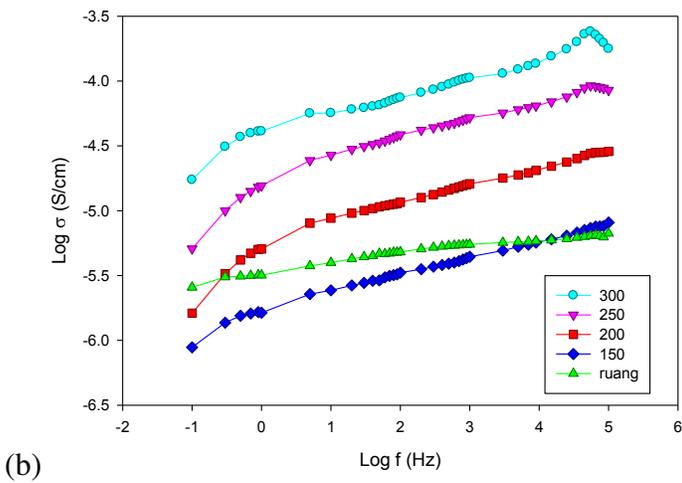
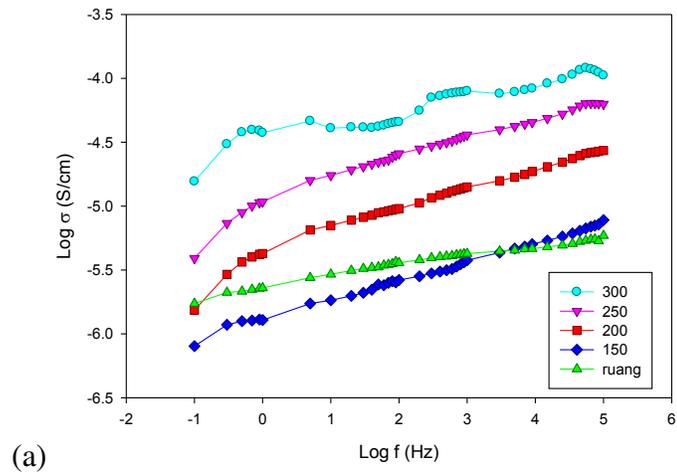
Gambar 5.3 Difraktogram NASICON yang menunjukkan pengaruh pengulangan *sintering* pada sampel yang ditambahkan aditif HNO_3

2. Pengukuran Konduktivitas

Analisis menggunakan *Impedance Spectroscopy* (IS) berfungsi untuk mengetahui konduktivitas material konduktor ionik yang disintesis. Gambar 5.4 menunjukkan konduktivitas NASICON yang dipreparasi tanpa menggunakan aditif yang diukur pada berbagai frekuensi. Gambar 5.4 (a), (b) dan (c) menunjukkan pengaruh pengulangan *sintering* terhadap konduktivitas material NASICON yang diperoleh. Analisa dengan IS ini digunakan sebagai pembandingan dari hasil pengukuran daya hantar listrik menggunakan perangkat hasil rakitan.



Gambar 5.4. Konduktivitas NASICON yang Dipreparasi Tanpa Aditif
(a) 1 kali *sintering* (b) 2 kali *sintering* (c) 3 kali *sintering*

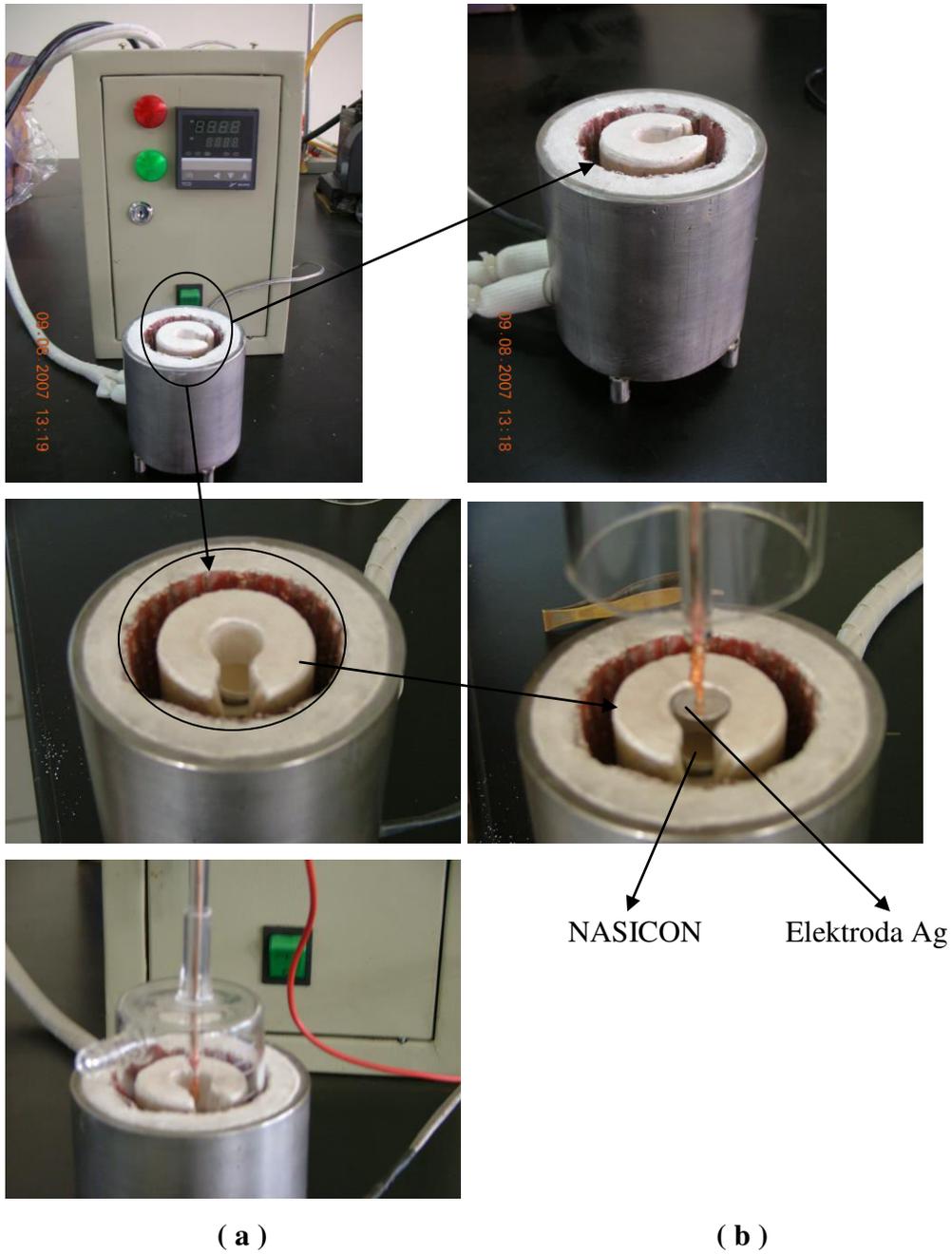


Gambar 5.5. Konduktivitas NASICON yang Dipreparasi dengan Penambahan Aditif HNO_3 (a) 1 kali *sintering* (b) 2 kali *sintering* (c) 3 kali *sintering*

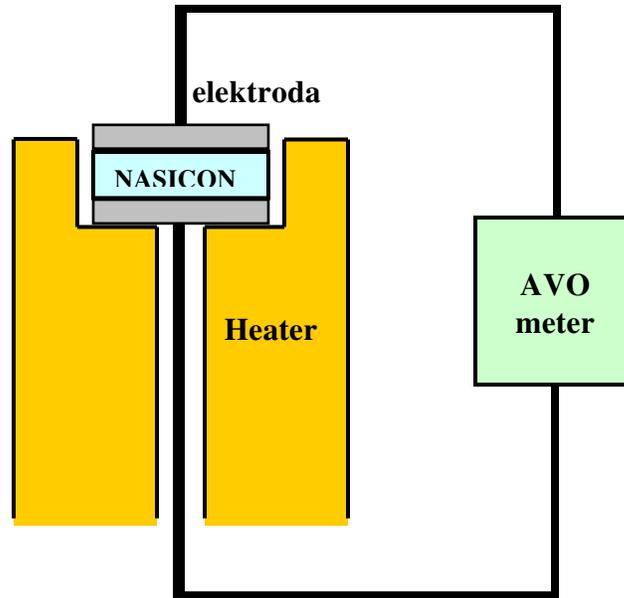
Gambar 5.5 menunjukkan nilai konduktivitas NASICON yang dipreparasi dengan penambahan aditif HNO_3 yang diukur dengan *impedance spectroscopy*. Diamati pula bagaimana pengaruh pengulangan *sintering* terhadap konduktivitas. Analisis *impedance spectroscopy* dilakukan pada beberapa variasi suhu untuk mengetahui pengaruh suhu analisis terhadap konduktivitas material NASICON.

Hasil perakitan sel sensor gas NO_x yang juga berfungsi sebagai alat pengukur konduktivitas ditunjukkan pada Gambar 5.6. Secara keseluruhan, sel terdiri dari 2 bagian, yaitu sel sensor yang berfungsi sebagai pemanas dan tempat sampel NASICON yang akan diuji. Sedangkan bagian yang lainnya adalah sel *Termocontrol*, yang merupakan suatu rangkaian elektronik yang berfungsi untuk mengatur suhu pemanas (*heater*) pada sel sensor.

Pengukuran konduktivitas menggunakan sel dilakukan dengan cara meletakkan sampel NASICON yang akan diukur pada bagian tengah sel yang merupakan bagian pemanas (*heater*). Kemudian NASICON dihubungkan dengan 2 elektroda Ag berbentuk lingkaran yang memiliki diameter hampir sama dengan sampel. Dalam rancangan awal, elektroda yang sedianya akan digunakan adalah elektroda Pt. NASICON yang telah dihubungkan dengan elektroda, diukur menggunakan AVO meter. Suhu pemanas diatur sehingga diperoleh nilai hambatan terhadap temperatur pengukran, yang kemudian dikonversi menjadi satuan konduktivitas. Skema pengukuran konduktivitas menggunakan sel ditunjukkan pada Gambar 5.6a sampai dengan 5.6c.

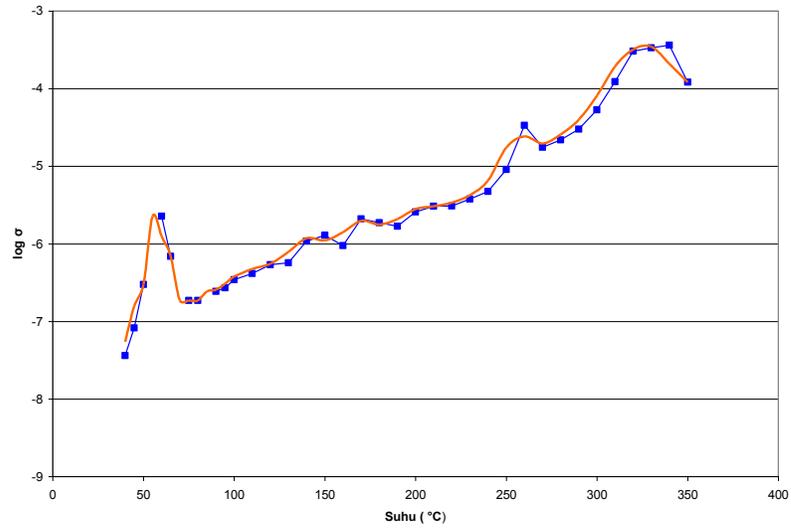


Gambar 5.6. Rangkaian alat hasil rakitan digunakan untuk mengukur konduktivitas padatan ionik dan akan digunakan sebagai sel sensor

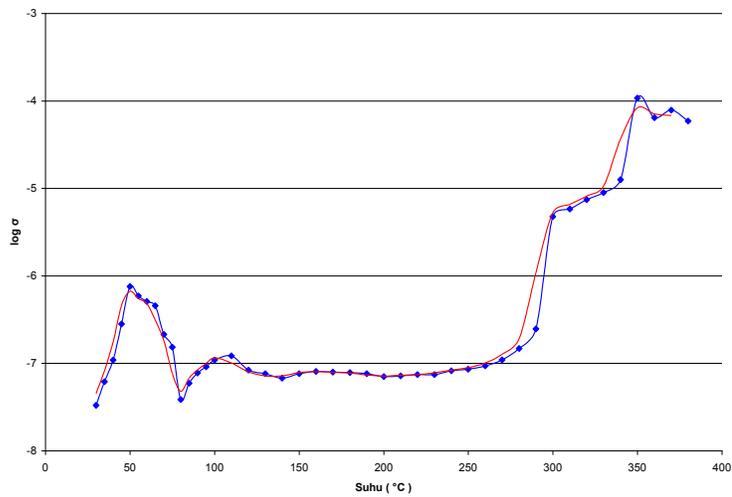


Gambar 5.7 Skema Pengukuran Konduktivitas NASICON Menggunakan Sel

Hasil pengukuran konduktivitas menggunakan sel, ditunjukkan pada Gambar 5.8 dan 5.9. Gambar 5.8 menunjukkan grafik konduktivitas terhadap perubahan suhu, NASICON yang dipreparasi dengan pengadukan menggunakan aseton dalam *magnetic stirrer*. Gambar 5.9 menunjukkan grafik konduktivitas terhadap perubahan suhu, pada NASICON yang dipreparasi dengan penambahan aditif HNO_3 dan pengadukan menggunakan aseton.



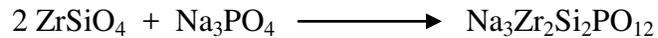
Gambar 5.8 Konduktivitas NASICON yang dipreparasi dengan pengadukan menggunakan aseton dan tanpa aditif



Gambar 5.9 Konduktivitas NASICON yang dipreparasi dengan penambahan ditif HNO₃ dan pengadukan menggunakan aseton

B. PEMBAHASAN

Rumus umum dari NASICON $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ dengan $0 \leq x \leq 3$ (Hong, 1976). Pada percobaan ini, campuran ZrSiO_4 dan Na_3PO_4 yang digunakan adalah 2:1, perbandingan ini disesuaikan dengan produk yang diharapkan terbentuk. Material NASICON yang disintesis diharapkan memiliki $x=2$ atau rumus kimia $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, seperti yang ditunjukkan persamaan reaksi berikut.



Hasil analisa XRF pada sampel hasil preparasi menunjukkan bahwa sampel NASICON yang dipreparasi menunjukkan rumus dengan nilai $x=$

Selain untuk memperbesar luas permukaan, proses penggerusan juga bertujuan untuk meningkatkan homogenitas campuran ZrSiO_4 dan Na_3PO_4 . Sedangkan pembentukan pelet berfungsi untuk merapatkan campuran dan meningkatkan area kontak, sehingga proses reaksi lebih merata (West, 1989).

Proses penambahan aditif bertujuan sebagai pengikat bahan baku sementara, sebelum proses sintering. Penambahan HNO_3 pada bahan baku dapat mengakibatkan terbentuknya $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, sehingga proses reaksi dengan Na_3PO_4 diharapkan akan terjadi secara lebih mudah. Proses penambahan aditif juga bertujuan untuk meningkatkan homogenitas bahan baku sebelum *sintering*. Proses penambahan aditif dilakukan pada tahap awal pencampuran, sehingga campuran yang dihasilkan berwujud pasta. Pada proses pengadukan, campuran yang berwujud pasta akan lebih mudah dihomogenkan dibanding campuran serbuk.

NASICON yang disintesis selanjutnya dikarakterisasi untuk mengetahui bagaimana pengaruh variasi pengulangan *sintering*, penambahan aditif dan pengadukan terhadap karakter dan konduktivitas material. Konduktivitas inik material menjadi acuan bagi suatu material dapat digunakan sebagai konduktor ionik dalam sensor gas.

1. Konduktivitas Ionik Material Hasil Preparasi

a. Konduktivitas Material Menggunakan *Impedance Spectroscopy* (IS)

Agar NASICON yang dipreparasi dapat diaplikasikan nilai konduktivitas ioniknya harus tergolong pada kelompok *fast ionic conductor* atau *superionic konduktor* yaitu memiliki konduktivitas 10^{-2} - 10^{-3} S/m atau 10^{-4} - 10^{-5} S/cm (Nalbandyan, tanpa tahun). Sampel yang dianalisis menggunakan (*Impedance Spectroscopy*) IS adalah NASICON yang dipreparasi tanpa aditif dan dengan penambahan aditif HNO₃ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.1 dan 5.2.

Pengukuran menggunakan IS dilakukan pada berbagai suhu, yaitu suhu ruang, 150 °C, 200 °C, 250 °C dan hingga 300 °C. Penggunaan variasi suhu ini disesuaikan dengan suhu kerja sensor (Qiu et al, 2003). Selain itu penggunaan variasi suhu digunakan untuk mengamati hubungan nilai konduktivitas material konduktor ionik terhadap temperatur. Hasil yang diperoleh sesuai dengan kecenderungan umum yaitu nilai konduktivitas NASICON semakin meningkat, seiring dengan kenaikan suhu (Ahmad et al, 1987).

Pada Gambar 5.1 (a) tampak bahwa nilai konduktivitas NASICON paling rendah berada pada $\log \sigma = -7,4$ saat suhu ruang, sedangkan paling tinggi $\log \sigma = -4,4$ pada suhu 250 °C. Pada sampel aditif HNO₃ yang ditunjukkan oleh Gambar 5.2 (a) nilai konduktivitas terendah berada pada $\log \sigma = -6,0$ saat suhu 150 °C, sedangkan konduktivitas tertinggi pada $\log \sigma = -3,8$ saat suhu 300 °C. Hal ini menunjukkan bahwa sampel NASICON yang disintesis dengan aditif memiliki konduktivitas yang lebih tinggi.

Pengulangan *sintering* mempengaruhi konduktivitas material yang dihasilkan. Ditunjukkan oleh meningkatnya konduktivitas NASICON pada proses pengulangan *sintering* dua kali. Pada pengulangan *sintering* yang ketiga kali, nilai konduktivitas NASICON justru semakin menurun. Hal ini mungkin dikarenakan ‘rusaknya’ struktur NASICON pada tahap penggerusan yang ketiga kalinya. Oleh karena itu proses pengulangan penggerusan cukup hanya sampai dua kali.

Nilai konduktivitas paling tinggi untuk sampel tanpa aditif adalah pada $\log \sigma = -3,9$ dengan pengulangan *sintering* 2 kali. Sedangkan sampel dengan aditif HNO₃ memiliki nilai konduktivitas $\log \sigma = -3,6$ saat suhu kerja 300 °C, pada

pengulangan sintering 2 kali. Nilai konduktivitas yang lebih tinggi pada sampel NASICON yang preparasi dengan penambahan aditif HNO₃ berhubungan dengan kerapatan mikrostruktur material. Semakin tinggi tingkat kerapatan mikrostruktur suatu material, maka nilai konduktivitasnya akan semakin besar (Ignaszak, 2005). Nilai konduktivitas NASICON yang diukur mengindikasikan bahwa material yang disintesis telah memenuhi syarat untuk digolongkan sebagai *fast ionic conductor* dan dapat digunakan sebagai komponen sensor gas NO_x.

b. Pengukuran Konduktivitas Material Menggunakan Sel

Hasil uji coba pengukuran konduktivitas NASICON menggunakan sel diperoleh grafik konduktivitas terhadap perubahan suhu seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.4 dan 5.5. Konduktivitas ditunjukkan dengan lambang σ dengan satuan Siemen/cm, yang diperoleh dari persamaan :

$$A = \mu r^2$$

$$K = t / A$$

$$S = 1 / \Omega$$

$$\sigma = S \times K$$

keterangan :

A = luas penampang pelet

t = tebal pelet

Ω = hambatan

σ = konduktivitas

Dari hasil analisis diperoleh besarnya hambatan listrik pada berbagai suhu yang kemudian dikonversi menjadi konduktivitas. Nilai konduktivitas paling tinggi pada NASICON yang dipreparasi dengan pengadukan menggunakan aseton tanpa aditif adalah $\log \sigma = -3,44$ pada suhu 340 °C. sedangkan pada NASICON yang dipreparasi dengan pengadukan menggunakan aseton dan penambahan aditif menunjukkan nilai konduktivitas paling tinggi $\log \sigma = -3,96$ pada suhu 350 °C.

Hasil eksperimen ini menunjukkan bahwa sel sensor yang dirakit dapat digunakan untuk mengukur konduktivitas. Percobaan yang dilakukan juga menunjukkan bahwa fungsi pasta Au atau Pt dapat digantikan dengan melakukan

coating Au atau Pt menggunakan teknik sputering seperti biasa dilakukan pada preparasi sampel SEM.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

A. KESIMPULAN

1. Material konduktor ionik berbasis ion natrium, NASICON, telah berhasil dipreparasi dengan metode reaksi antar padatan. Nilai konduktivitas ionik material konduktor ini yang diuji dengan rangkaian sel hasil rakitan menunjukkan nilai yang mendekati dengan nilai yang diuji dengan menggunakan Impedance Spectrometer yaitu pada berkisar pada 10^{-4} sampai dengan 10^{-3} S/cm.
2. Sel sensor yang dirangkai pada penelitian ini dapat digunakan sebagai alat untuk menguji konduktivitas ionik pada temperatur kerja sensor (250 – 300 °C). Untuk pengujian konduktivitas, fungsi pasta Au atau Pt dapat digantikan oleh *coating* Pt atau Au menggunakan teknik sputering yang biasa dilakukan pada penyapan sampel yang akan diukur dengan SEM.

B. SARAN

Hasil penelitian ini memberikan indikasi bahwa material konduktor ionik dan sel hasil rakitan dapat berfungsi. Namun demikian karena pengukuran konduktor ionik menggunakan teknik sputering, sedangkan untuk aplikasi sel sensor harus menggunakan pelapisan dengan pasta Au, maka teknik pelapisan dengan pasta Au masih harus dikerjakan pada tahap penelitian berikutnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, A; Glasgow, C; Wheat, T. A. (1995). *Sol Gel Processing of NASICON Thin Film Precursors*. Solid State Ionic 76, 143-154.
- Ahmad. A.; Wheat. T. A.; Kuriakose. A. K.; Canaday. J. D.; Mcdonald. A G. (1987). *Depence of the Properties of NASICON on Other Compotition and Processing*. Solid State Ionic 24, 89-97.
- Andrei, R.; Timerbaev; Buchberger, W. (1999). *Prospect for Detection and Sensitivity Enhancement of Inorganic Ions in Capillary Electrophoresis*. Journal of Chromatography 834, 117-132.
- Bang, Y. I.; Song, K.; Joo, B. S.; Huh, J. S.; Choi, S.; Lee, D. (2004). *Thin Film Micro Carbon Dioxide Sensor Using MEMS Process*. Sensor and Actuators B: Chemical 102, 20-26.
- Belik, A. A.; Bykov, A. B.; Verin, I. A.; Golubev, A. M.; Ivanov-Shitz, A. K.; Nistyuk, A. M. (2009). *Structure and Electric Conductivity of Na₃PO₄ Single Crystal*. Chrystallography Report 45, 902-906.
- Do, J. S.; Chen, P. (2007). *Amperometric Sensor Array for NO_x, CO, O₂ and SO₂ Detection*. Sensor and Actuators B: Chemical 122, 165-173.
- Eggins, B. (1996). *Biosensors: An Introductins*. John Wiley And Sons : Jordan University of Science and Technology Faculty of Engineering.
- Goodenough J.B. Hong H,Y,P, Kafalas J.A. (1976). *Fast Na⁺ Ion Transport in Skeleton Structures*. Material Research Bulletin Vol. II, pp. 203-220, 1976.
- Hong. H. Y-P. (1976). *Crystal Structure and Crystal Chemistryin the System Na_{1+x}Si_xP_{3-x}O₁₂*. Material Research Bulletin. Vol 11, pp 173-182
- Ignaszak, A.; Pasierb, P.; Gajerski, R.; Komornicki, S. (2005). *Synthesis and Properties of Nasicon-Type Materials*. Thermochemica Acta 426, (7–14).
- Ismunandar. (2004). *Padatan Oksida Logam, Struktur, Sintesis, dan Sifat-sifatnya*. Bandung: departemen Kimia FMIPA ITB.
- Jang, Z.; Abraham, K. M. (1996). *Preparation and Electrochemical Characterization of Micron –Sized Spinnel LiMn₂O₄*. Journal of The Electrochemical Society 143, 1591-1598.

- Kale, G. M.; Wang, I.; Hong, Y. R. (2003). *Planar Sox Sensor Incorporating a Bi-Electrolyte Couple*. Solid State Ionics 161, 155-163.
- Kida, T.; Miyachi, Y.; Shimano, K.; Yamazoe, N. (2001). *NASICON Thick Film-Based CO₂ Sensor Prepared by a Sol-Gel Method*. Sensor and Actuators B: Chemical 80, 20-32.
- Lee, J-S.; Lee, J-H.; Hong, S-H. (2003). *NASICON-Based Amperometric CO₂ Sensor Using Na₂CO₃-BaCO₃ Auxiliary Phase*. Sensors and actuator B 96, 663-668.
- Min, B. K.; Choi, S. (2003). *SO₂ Sensing Characteristics of NASICON Sensors With Na₂SO₄-BaSO₄ Auxiliary Electrolytes*. Sensor and Actuator B: Chemical 93, 209-213.
- Miura, N.; Yao, S.; Shimizu, Y.; Yamazoe, N. (1994). *New Auxiliary Sensing Materials for Solid Electrolyte NO₂ Sensors*. Solid State Ionic 70/71, 572-577.
- Miura, N.; Ono, M.; Shimano, K.; Yamazoe, N. (1998). *A Compact Amperometric NO₂ Sensor Based on Na⁺ Conductive Solid Electrolyte*. Journal of Applied Electrochemistry 28, 863-865.
- Mouazer, Y.; Elmarraki, Y.; Persin, M.; Cretin, M.; Surrazin, J.; Larbot, A. (2003). *Role of Citrate and Tartaric Ligands for the Stabilization of NASICON Sols Application to Membrane Preparation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect 216, 261-273.
- Nicholas, V.A.; Johnson, P.J; and Kingon, A.I. (1985). *Conductivity Measurements in The NASICON System*. Solid State Ionics 17, 351-357
- Obata, K.; Kumazawa, S.; Matsushiyama, S.; Shimano, K.; Yamazoe, N. (2005). *NASICON Based Potentiometric CO₂ Sensor Combined With New Materials Operative at Room Temperature*. Sensor and Actuators B : Chemical 108, 352-358.
- Ono, M.; Shimano, K.; Miura, N.; Yamazoe, N. (2001). *Reaction Analysis on Sensing Electrode of Amperometric NO₂ Sensor Based on Sodium ion conductor by using Chronopotentiometry*. Sensor and Actuator B 77, 78-83.

- Qiu, F.; Zhu, Q.; Yang, X.; Quan, Y.; Xu, B. (2004). *Preparation of Planar CO₂ Sensor Based on Solid-Electrolyte NASICON Synthesized by Sol-Gel Process*. *Materials Chemistry and Physics* 83, 193–198
- Qiu, F.; Zhu, Q.; Yang, X.; Quan, Y.; Sun, L. (2003). *Investigation of CO₂ Sensor Based on NASICON Synthesized by a New Sol-Gel Process*. *Sensors and Actuators B* 93, 237-242.
- Rao, A. A.; Murty, B. S.; Chakraborty, M. (1997). *Role of Zirconium and Impurities in Grain Refinement of Aluminium INith Al-Ti-B*. *Material Science and Technology* 13, no. 9: 769-777.
- Sadaoka, Y. (2007). *NASICON Based CO₂ Gas Sensor With an Auxiliary Electrode Composed of LiCO₃-Metal Oxide Mixture*. *Sensors and Actuators B: Chemical* 121, 194-199.
- Shimizu, Y.; Nishi, H.; Suzuki, H.; Maeda, K. (2000). *Solid-state NO_x Sensor Combined With NASICON and Pb--Ru-Based Pyrochlore-Type Oxide Electrode*. *Sensors and Actuator B* 65, 141-143.
- Traversa, E.; Aono, H.; Sadaoka, Y.; Montanaro, L. (2000). *Electrical Properties of Sol-gel Procesed NASICON Having New Composition*. *Sensor and Actuators B : Chemical* 65, 204-208.
- West, A.R. (1989). *Solid State Chemistry and Its Applications*. Singapore: John Wiley & Sons
- Yang, Y. L.; Chen, C. L.; Chen, S. Y.; Chu, C. w.; Jacobson, A. J. (2000). *Impedance Studies of Oxygen Exchange on Dense Thin Film Electrodes of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃₋₈*. *Journal of the Electrochemical Society* 147, 4001-4007.
- Zhang, S.; Quan, B.; Zhao, Z.; He, Y.; Chen, W. (2003). *Preparation and Characterization of NASICON With a New Sol-Gel Process*. *Materials Letters* 58, 226– 229

B. DRAFT ARTIKEL ILMIAH

C. SINOPSIS PENELITIAN LANJUTAN

Latar Belakang dan Hasil yang telah Dicapai

Gas NO_x merupakan polutan udara yang bersumber dari proses pembakaran industri dan kendaraan bermotor yang sangat berbahaya bagi kesehatan manusia. Deteksi gas NO_x selama ini biasanya dilakukan dengan peralatan spektroskopi, luminesensi, atau kromatografi. Cara ini cukup handal dan akurat tetapi pengukuran dengan cara ini tidak bisa dilakukan secara langsung pada sumber polutan. Sistem sensor alternatif adalah sensor amperometri. Sensor ini bekerja berdasarkan prinsip elektrokimia.

Penelitian ini merupakan kelanjutan dari penelitian terdahulu yang telah berhasil mengembangkan material konduktor ionik berbasis ion natrium. Material konduktor ionik tersebut akan digunakan sebagai komponen utama peralatan sensor amperometrik gas NO_x. Tahap-tahap yang akan dilakukan adalah, pengembangan metode perakitan sel sensor, pengujian sel sensor pada gas inert dan No_x, penyempurnaan metode perakitan, penentuan rentang kerja, dan pengaruh gas-gas interference. Produk penelitian yang diharapkan adalah prototype sensor amperometrik untuk pengukuran kadar gas NO_x.

Pada tahun pertama program penelitian, telah dilakukan preparasi material konduktor ionik dan perakitan sel sensor. Sel sensor yang sudah dirakit digunakan untuk pengujian kinerja material berupa nilai konduktansi padatan dengan *impedance spectroscopy* sebagai rujukan, dan pengujian nilai konduktor ionik pada sel hasil rakitan. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa sel rakitan dapat digunakan sebagai alat uji konduktansi padatan ionik. Nilai padatan ionik yang diperoleh berada pada rentang $10^{-3,5}$ S/cm. Tahap penelitian selanjutnya adalah pengujian sel sensor pada keadaan gas inert dan No_x.

Pada tahun ke dua akan dilakukan pengujian kinerja sel sensor pada keadaan gas yang mengandung No_x. Informasi yang akan diperoleh berupa respon arus terhadap konsentrasi gas (linearitas) dan waktu respon sel sensor terhadap pulsa gas yang dilewatkan. Gas yang digunakan akan berupa gas NO_x yang dihasilkan dari dekomposisi gas maupun dari botol gas.

Rencana Tahap Pelaksanaan Penelitian

Rencana tahap-tahap pelaksanaan penelitian yang diusulkan ini ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Rencana tahap-tahap pelaksanaan penelitian pengembangan sel sensor

Tahun ke	Aktivitas	Target/Capaian
I (telah dilaksanakan)	Produksi NASICON dan pengembangan metode perakitan sel sensor	<ol style="list-style-type: none"> 1. NASICON siap rakit 2. Metode perakitan dan sel sensor rakitan versi awal 3. Kinerja (konduktivitas) sel sensor pada kondisi gas inert
II	Pengujian sel sensor dengan gas NO _x dan penyempurnaan teknik perakitan	<ol style="list-style-type: none"> 1. Data kinerja sel sensor pada kondisi pengukuran (gas NO_x) 2. Prototype sel sensor tahap1
III dst	Uji coba sel sensor dg variasi kadar NO ₂ dan keberadaan interference	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sifat linieritas dan perilaku interference 2. Prototype

Pada dasarnya terdapat 3 tahap utama yang akan dikerjakan yaitu, pengembangan metode perakitan sel sensor, pengujian awal dan penyempurnaan rakitan sel sensor, dan penentuan limit kosentrasi kerja sel sensor.

Lampiran-lampiran:

1. Piagam keikutsertaan dalam seminar
2. CV Peneliti Utama