

## SINTESIS DAN UJI KONDUKTIFITAS MATERIAL KONDUKTOR IONIK BERBASIS MAGNESIUM MELALUI REAKSI PADAT-PADAT

Setyo Hermintoyo, Soja Siti Fatimah, dan Ali Kusrijadi.

Program Studi Kimia, Jurusan Pendidikan Kimia, Universitas Pendidikan Indonesia

e-mail: setyo\_72@yahoo.co.id

### ABSTRAK

Material konduktor ionik merupakan komponen penting pada sensor amperometrik gas. Pada penelitian ini telah disintesis material konduktor ionik berbasis magnesium  $[\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6]$  (MZP) menggunakan reaksi padat-padat. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui nilai konduktifitas material konduktor ionik agar dapat diupayakan menjadi material sensor gas  $\text{SO}_2$ . MZP dipreparasi dari reaksi  $\text{MgO-ZrO}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dengan penambahan aditif  $\text{HNO}_3$  dan asam sitrat yang disinterring pada  $1200^\circ\text{C}$ . Material hasil preparasi selanjutnya dikarakterisasi menggunakan FT-IR, XRD, TG-DTA. Hasil karakterisasi FT-IR material yang dihasilkan menunjukkan adanya vibrasi gugus  $\text{ZrO}_6$ , dan  $\text{PO}_4^{3-}$  yang merupakan gugus pembangun MZP pada bilangan gelombang  $400\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  dan  $800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ . Pada pola difraksi sinar-X menunjukkan adanya intensitas puncak yang tinggi pada nilai  $2\theta = 16, 20, 24, 28, 33, 36,$  dan  $46$  yang merupakan puncak khas MZP. Dari hasil uji konduktifitas yang dilakukan hingga suhu  $300^\circ\text{C}$ , MZP yang dipreparasi dengan asam sitrat menghasilkan nilai konduktifitas yang paling tinggi, yaitu berada pada  $\text{Log } \sigma = -3,67$  dan MZP dengan penambahan asam nitrat berada pada  $\text{Log } \sigma = -6,27$ .

*Kata Kunci: konduktor ionik, MZP, reaksi padat-padat, uji konduktifitas.*

### PENDAHULUAN

Peningkatan kemajuan industri dan teknologi yang sangat pesat guna memenuhi kebutuhan hidup manusia, mengakibatkan kerusakan lingkungan. Salah satunya adalah perubahan kualitas udara atau pencemaran udara. Salah satu sumber pencemaran udara adalah gas sulfur dioksida ( $\text{SO}_2$ ).

Diperlukannya pengendalian pencemaran udara melalui monitoring lingkungan. Kadar  $\text{SO}_2$  di udara dapat ditentukan dengan menggunakan berbagai jenis metode, salah satu diantaranya adalah metode elektrokimia. Salah satu metode elektrokimia yang banyak digunakan adalah peralatan sensor amperometrik (Wang, J, 2000). Peralatan sensor gas amperometrik memerlukan suatu jenis material yaitu konduktor ionik dengan nilai konduktifitas tertentu. Salah satu contoh material konduktor ionik adalah magnesium zirkonium posfat (MZP) atau  $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$  (Ikeda, et al, 1986).

Telah dilaporkan bahwa Sensor gas berbasis elektrolit padat  $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$  (MZP) dan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sebagai elektroda pelengkap dilaporkan memberikan respon yang positif terhadap gas  $\text{SO}_2$ . Hasilnya menunjukkan bahwa respon terhadap gas  $\text{SO}_2$  sangat cepat dan beda potensial sensor (*emf*) yang terukur berubah

secara linier sebagai fungsi logaritma dari tekanan parsial gas  $\text{SO}_2$  (Wang & Kumar, 2002).

Berbagai metode pembuatan elektrolit padat telah dikembangkan, diantaranya adalah metode *sol-gel* dan padat-padat. Metode *sol-gel* memiliki beberapa kelebihan antara lain zat yang disintesis memiliki homogenitas tinggi, namun dari segi ekonomi metode ini kurang menguntungkan mengingat pereaksi yang digunakan merupakan bahan organologam yang relatif mahal. Sedangkan metode reaksi padat-padat lebih murah dan relatif sederhana selain itu metode padat-padat lebih menghasilkan material yang lebih murni. Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan penentuan kondisi optimum preparasi  $[\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6]$  melalui reaksi padat-padat, diantaranya pada  $1623^\circ\text{C}$  (Wang dan Kumar, 2002),  $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$  (Ikeda, S. et al, 1986),  $1200^\circ\text{C}$  (Panduwinata, 2006),  $1200^\circ\text{C}$  dengan aditif asam (Lestari, 2007) dengan waktu sinterring dilakukan bervariasi mulai dari 5 jam sampai 24 jam. Hasil spektra XRD yang diperoleh dari penelitian (Panduwinata, 2006), belum memberikan pola difraksi sesuai literatur material konduktor ionik. Oleh karena itu ditahun berikutnya, Lestari melakukan modifikasi pada metode preparasi yang digunakan yaitu dengan menambahkan asam nitrat (asam anorganik) dan memperbaiki kontak antar pereaksi. Dari modifikasi tersebut,

diperoleh pola difraksi XRD yang hampir mirip dengan difraksi  $[\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6]$ , akan tetapi pengotor zirkonium masih ada. Oleh karena itu, diperlukan modifikasi lain, salah satunya dengan menambahkan aditif lain guna lebih menghomogenkan zat yang akan disintesis. Pada penelitian selanjutnya Nurhaedi (2008), menambahkan aditif asam sitrat (asam organik) menghasilkan material sensor yang cukup stabil dalam struktur, namun kurang baik dalam nilai konduktifitasnya. Oleh karena itu pada penelitian ini diupayakan naiknya nilai konduktifitas agar dapat digunakan sebagai material sensor. Sebagaimana diketahui, konduktor ionik yang digunakan sebagai material sensor harus mempunyai nilai konduktifitas yang tinggi untuk menghantarkan arus listrik. Nilai konduktifitas yang harus dimiliki adalah  $10^{-3} \text{ S/cm} < < 10 \text{ S/cm}$  (West, 1984).

Pada penelitian ini dilakukan dengan menambahkan aditif asam sitrat dalam bentuk larutan dan padatnya dalam preparasi, sehingga dapat memperbaiki kontak antar pereaksi. Selain itu juga dilakukan pembuatan pelet berulang yang dimaksudkan agar lebih menghomogenkan zat tersebut dan diharapkan akan dapat memiliki nilai konduktifitas yang baik dan dapat digolongkan sebagai *fast ionic conductor*.

## METODE PENELITIAN

### Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah cawan krus, tang krus, lumpang dan alu, serta peralatan gelas lainnya. Selain itu juga digunakan tungku listrik (Uchida, IMF-72), *Fourier Transform Infrared* (SHIMADZU, FT-IR-8400), *Impedance Spectroscopy* (IS), *Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis* (TG-DTA, SETSYS-1750), dan *X-Ray Diffraction* (XRD-Philips X'Pert).

### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  p.a,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  p.a, MgO p.a, Aseton,  $\text{HNO}_3$  p.a, Asam Sitrat p.a.

Secara garis besar penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap yaitu konversi bahan baku, analisis FTIR, preparasi (dengan cara sintering/reaksi padat-padat) dengan

menggunakan dua aditif yang berbeda, yakni asam sitrat dan asam nitrat, analisis IS, analisis TG-DTA, analisis FT-IR, dan analisis XRD .

#### 1. Konversi bahan baku

Zirkonil klorida oktahidrat ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) 10,0 g dikonversi menjadi  $\text{ZrO}_2$  dengan cara dipanaskan pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama dua jam dan ditimbang.

#### 2. Preparasi Sintesis MZP

Sebanyak 0,1 g magnesium oksida dicampurkan dengan 1,222 g zirkonium oksida, dan amonium dihidrogen fosfat 1,711 g. Campuran tersebut digerus dalam lumpang alu selama 30 menit. Ke dalam campuran tersebut 10 ml aseton, kemudian diaduk selama 5 menit. Campuran tersebut dikeringkan lalu dibuat pelet secara berulang tiga kali berturut-turut. Pelet kemudian disintering dalam *furnace* pada suhu  $1200^\circ\text{C}$  selama tiga jam.

#### 3. Karakterisasi Material Konduktor Ionik

Material konduktor ionik MZP, dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR untuk mengetahui keberadaan gugus fungsi terutama gugus Zr-O dan P-O-P, XRD untuk mengetahui terjadinya perubahan harga  $2\theta$ , dan TG-DTA untuk mengetahui kestabilan termal material.

#### 4. Uji Konduktifitas Material Konduktor Ionik

Pada pengujian konduktifitas menggunakan alat impedansi spektroskopi (IS). Sampel dibuat dalam bentuk pelet, kemudian dilapisi oleh platina atas bawah. Pelet yang telah dilapisi diuji menggunakan IS dengan elektroda perak. Pengujian dilakukan pada rentang suhu  $150^\circ\text{C}$ - $300^\circ\text{C}$ , dengan range  $25^\circ\text{C}$ . Pada pengujian diukur arus yang dihasilkan dengan AC Ampere. Arus yang terukur dikonversi ke dalam konduktifitas. Nilai konduktifitas menunjukkan seberapa besar suatu zat untuk dapat menghantarkan elektron dan disebut konduktor ionik.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis material konduktor ionik MZP, dilakukan pada kondisi optimum agar dihasilkan material konduktor ionik yang memiliki kinerja maksimal, dalam hal ini memiliki nilai konduktifitas yang memadai sebagai komponen sensor gas  $\text{SO}_2$ . Untuk mendapatkan material konduktor ionik MZP yang optimal diperhatikan perbandingan mol pereaksi, pereaksi murni yang digunakan, lama waktu penggerusan, suhu reaksi, dan zat asam aditif yang digunakan.

### 1. Sintesis Material Konduktor Ionik MZP

Material konduktor ionik, MZP disintesis dari bahan baku  $\text{MgO-ZrO}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dengan perbandingan mol 1:4:6. Perbandingan mol ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Ikeda pada tahun 1986 untuk menghasilkan zat  $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$  dengan struktur kristal rhombohedral, yang memiliki konduktifitas tinggi.

Salah satu bahan baku yang digunakan dalam mensintesis material konduktor ionik, MZP adalah  $\text{ZrO}_2$ . Tetapi karena bahan baku yang tersedia adalah  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , maka bahan baku  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  harus diubah terlebih dahulu menjadi  $\text{ZrO}_2$  yaitu dengan cara mengkalsinasi. Untuk mengetahui pada suhu berapa  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  berubah menjadi  $\text{ZrO}_2$  dilakukan analisis TGA. Analisis TGA pemanasan  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  dari temperatur kamar sampai dengan  $600^\circ\text{C}$  telah dilakukan oleh Lestari pada 2007.

Berdasarkan hasil TGA diketahui bahwa konversi  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  menjadi  $\text{ZrO}_2$  dapat dilakukan pada suhu di atas  $450^\circ\text{C}$  yaitu pada *range* dimana hampir tidak ada lagi pengurangan massa. Oleh karena itu digunakan suhu kalsinasi  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  menjadi  $\text{ZrO}_2$  pada  $500^\circ\text{C}$ .

Berdasarkan penelitian awal, material konduktor ionik MZP disintesis pada suhu reaksi  $1200^\circ\text{C}$ . Suhu reaksi ini diketahui dari penelitian serupa oleh Panduwina pada 2006. Berdasarkan data analisis TG-DTA dari campuran  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  diketahui perubahan massa yang terjadi pada saat pemanasan serta suhu saat terjadi reaksi pembentukan MZP.

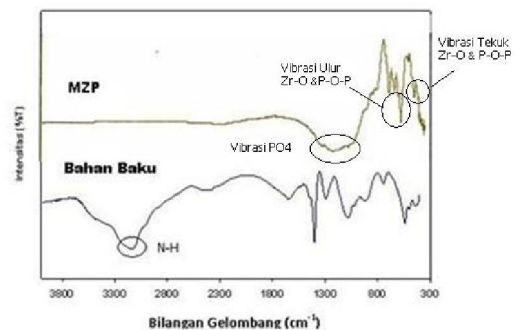
Semua campuran yang dihasilkan dibuat menjadi bentuk pelet dengan pengulangan sebanyak tiga kali untuk menghasilkan campuran yang relatif homogen. Kemudian disintering pada suhu  $1200^\circ\text{C}$ . Setelah proses sintering semua campuran menjadi keras dan berwarna putih. Permukaan pelet hasil sintering menjadi keropos, mengembang, dan berpori. Perubahan permukaan terhadap pelet setelah disintering pada  $1200^\circ\text{C}$  diperkirakan akibat menguapnya spesi amonium pada sekitar suhu  $300^\circ\text{C}$  sebelum terjadi reaksi pembentukan kristal MZP.

### 2. Karakterisasi Material Konduktor Ionik MZP

#### 2.1 FT-IR

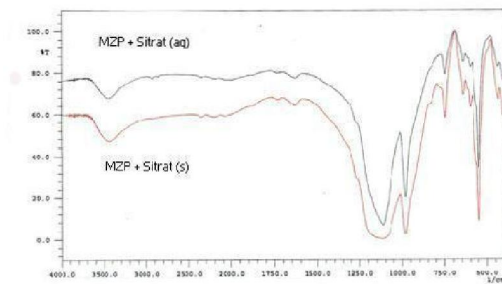
Spektra FT-IR terhadap material konduktor ionik MZP dengan campuran bahan baku  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ditunjukkan pada Gambar 4.1. Pada Gambar 4.1 tampak bahwa campuran  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  sebelum dipanaskan, memiliki serapan pada bilangan gelombang  $400\text{ cm}^{-1}$ ,  $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $2400\text{ cm}^{-1}$ , dan  $3100\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ . Serapan pada bilangan gelombang  $3100\text{ cm}^{-1}\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan gugus fungsi N-H dari spesi amonium.

Sedangkan pada spektra FT-IR MZP setelah disintering pada suhu  $1200^\circ\text{C}$ , tampak serapan-serapan pada bilangan gelombang  $400\text{ cm}^{-1}$ ,  $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ . Adanya serapan pada bilangan gelombang tersebut mengindikasikan telah terbentuknya material konduktor ionik MZP yang memiliki gugus pembangun  $\text{ZrO}_6$  dan  $\text{PO}_4$ .



**Gambar 1.** Perbandingan Spektra FT-IR MZP dengan campuran  $\text{MgO-ZrO}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (1:4:6) setelah sintering pada suhu  $1200^\circ\text{C}$  dan campuran bahan baku MZP.

Spektra FT-IR hasil preparasi material konduktor ionik, MZP dengan penambahan aditif asam sitrat 3M dalam bentuk larutan dan padatannya ditunjukkan pada gambar 2. Serapan pada spektra yang dihasilkan kedua material tersebut tidak menunjukkan perbedaan yang berarti, hanya perbedaan intensitasnya saja. Pada MZP yang dipreparasi dengan larutan asam sitrat 3M lebih memiliki serapan yang tajam dibandingkan dengan MZP yang dipreparasi dengan padatan asam sitrat 3M. Hal ini menandakan preparasi MZP dengan larutan asam sitrat 3M menghasilkan material yang lebih homogen.



**Gambar 2.** Perbandingan spektra FT-IR MZP hasil preparasi dengan penambahan larutan asam sitrat 3M dan padatan asam sitrat.

Berdasarkan hasil spektra FT-IR yang diperoleh dari keempat material konduktor ionik, MZP yang disintesis dengan berbagai penambahan aditif dapat terlihat bahwa tidak adanya perbedaan yang signifikan. Hasil spektra FT-IR semua MZP yang dipreparasi dengan berbagai variasi aditif memiliki serapan pada bilangan gelombang 400-750  $\text{cm}^{-1}$  diakibatkan oleh vibrasi tekuk dari Zr-O dan P-O-P sedangkan puncak-puncak pada bilangan gelombang 800-1091  $\text{cm}^{-1}$  diakibatkan oleh vibrasi ulur dari Zr-O dan P-O-P (Shuang Zhang, 2003).

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

Terdapat sedikit perbedaan pada MZP yang dipreparasi dengan asam sitrat masih menunjukkan serapan pada bilangan gelombang 3400  $\text{cm}^{-1}$  yang biasa diperkirakan vibrasi ulur N-H dari amonium. Namun kehadiran vibrasi ulur N-H dirasa tidak mungkin, mengingat material telah disinterring pada suhu 1200°C sedangkan ammonium sendiri dipastikan menguap di atas suhu 250°C (Moeller, 1952). Perkiraan lain adalah pada serapan bilangan gelombang 3400  $\text{cm}^{-1}$  adalah milik O-H dari uap air yang terserap oleh bahan baku MZP.

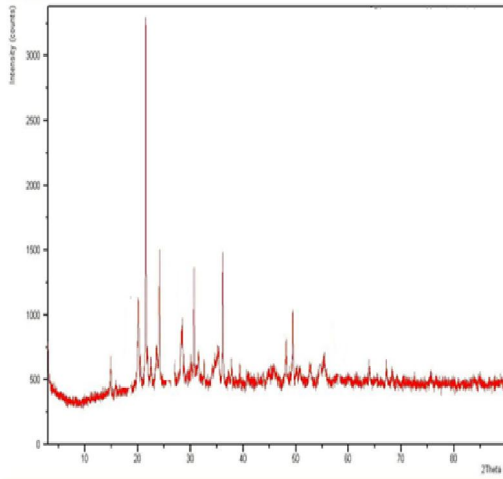
## 2.2 XRD

Difraksi sinar-X adalah metode yang penting untuk karakterisasi material dalam bentuk kristal. Penggunaan metode difraksi sinar-X sering dipakai untuk mengidentifikasi kristal dengan mengukur pola difraksi pada daerah sudut difraksi ( $2\theta$ ) tertentu, yang dapat memberikan keterangan tentang struktur kristal secara spesifik (Klug and Alexander, 1962).

Identifikasi struktur kristal dilakukan dengan membandingkan harga  $d$  untuk puncak-puncak MZP dari literatur yang telah dilakukan oleh Ikeda, 1986. Jika harga diantara puncak-puncak difraksi sampel dan standar memberikan harga daerah sudut difraksi  $\pm 0,01$  (Cillity, 1978) maka puncak-puncak tersebut dihasilkan dari bidang difraksi yang sama pada struktur kristal yang sama.

Berdasarkan literatur, spektra XRD dari MZP menunjukkan pola difraksi dengan intensitas tinggi pada  $2\theta$  sebesar 16, 20, 24, 28, 33, 36, dan 46 (Ikeda, et.al. 1986).

Spektra dari MZP hasil dari penelitian Panduwina pada tahun 2006 menunjukkan pola difraksi dengan intensitas tinggi pada  $2\theta$  sebesar 20, 22, 24, dan 28. Pada MZP dengan aditif  $\text{HNO}_3$  yang dilakukan Lestari pada tahun 2007 menunjukkan pola difraksi dengan intensitas tinggi muncul pada  $2\theta$  sebesar 22, 24, 25.6, 26.7, 28, 31.5, 33.75, 36, 41.6, dan 42.8. Spektra XRD MZP yang dipreparasi dengan  $\text{HNO}_3$  ditunjukkan pada Lampiran 3. Spektra dari MZP yang dipreparasi dengan asam sitrat muncul pada  $2\theta$  sebesar 16, 20, 21, 24, 28, 30, 34, 36, dan 46, ditunjukkan pada gambar 3.



**Gambar 3.** Difraktogram XRD MZP dengan aditif asam sitrat 3M

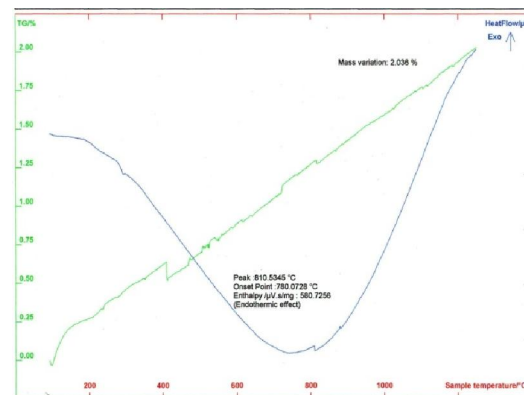
Berdasarkan hasil analisis XRD dapat diketahui bahwa MZP dari hasil sintesis menggunakan aditif larutan asam sitrat 3M memiliki kesamaan yang besar dibandingkan dengan MZP lainnya. Kesamaan difraktogram XRD tersebut dilihat dari nilai 2 yang diperoleh. Terdapatnya enam kesamaan nilai 2 dari Sembilan nilai 2 dari MZP yang disintesis dengan larutan asam sitrat bila dibandingkan dengan nilai 2 MZP literatur. Oleh karena itu dapat dikatakan bahwa preparasi MZP menggunakan aditif larutan asam sitrat 3M menghasilkan MZP dengan struktur kristal yang sama dengan struktur kristal  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  yaitu rombohedral (Takahashi *et.al*, 1986). Sedangkan tiga nilai 2 lain yang berbeda dapat dipastikan milik zat bahan baku  $\text{ZrO}_2$  dan  $\text{MgO}$  yang masih mengotori material MZP.

### 2.3 TG-DTA

Analisis TG-DTA digunakan untuk mengetahui sifat termal dari material konduktor ionik MZP, yang telah dipreparasi dengan penambahan aditif asam sitrat 3M. Analisis TG-DTA dilakukan hingga mencapai suhu  $1300^\circ\text{C}$ . Berdasarkan hasil analisis TG-DTA pada gambar 4.4, dapat diketahui terjadinya penambahan masa sampel MZP sebesar 2,036% selama proses pemanasan. Dari kurva DTA terlihat terjadi reaksi endoterm, puncaknya tepat pada suhu  $810.5345^\circ\text{C}$  dengan entalpi sebesar  $580,7256 \mu\text{V.s/mg}$ .

Dari kurva TGA diketahui terjadinya kenaikan massa selama pengujian yang diakibatkan oleh adanya difusi oksigen yang masuk ke dalam kristal MZP. Difusi oksigen dimungkinkan terjadi akibat adanya cacat kristal pada MZP. Cacat kristal diketahui dengan melihat data XRD, terdapatnya nilai 2 yang tidak sesuai dengan MZP literatur memungkinkan adanya kristal lain yang terdapat pada susunan kristal MZP. Adanya kristal lain tersebut yang mengganggu kehomogenan MZP, sehingga mengakibatkan ruang antar kisi kristal yang memungkinkan terjadinya difusi oksigen ke dalam kristal. Faktor lain yang memungkinkan terjadinya difusi oksigen adalah penggunaan atmosfer udara yang tidak inert selama pengujian TG-DTA.

Dari kurva DTA terdapat puncak endoterm pada suhu  $810^\circ\text{C}$ , ini menunjukkan akumulasi keseluruhan energi pemutusan ikatan pada sintesis MZP. Jenis energi pemutusan ikatan yang terjadi pada sintesis MZP adalah pemutusan ikatan-ikatan oksida dan pelepasan ikatan ammonium yang lebih bersifat endoterm. Sedangkan pembentukan ikatan pada penataan kisi kristal MZP yang bersifat eksoterm diprediksi terjadi pada suhu  $810^\circ\text{C}$  keatas, ditandai dengan kurva yang mulai naik.



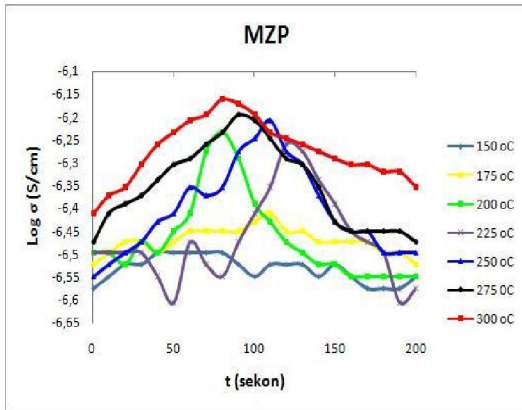
**Gambar 4.** Kurva TG-DTA MZP yang dipreparasi dengan penambahan aditif asam sitrat 3M

### 3. Uji Konduktifitas Material Konduktor Ionik MZP

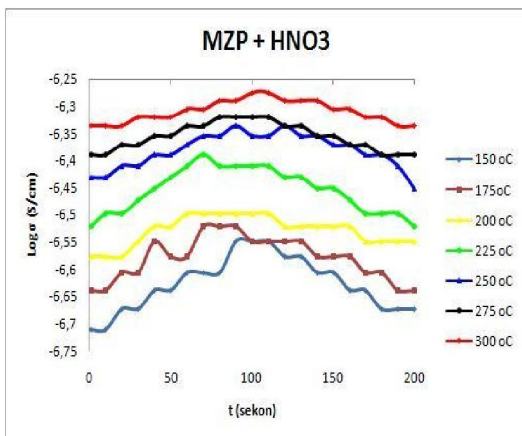
Analisis IS untuk material MZP dilakukan pada berbagai suhu, yaitu suhu  $150^\circ\text{C}$ ,  $175^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $225^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $275^\circ\text{C}$  dan  $300^\circ\text{C}$ . Variasi suhu ini dilakukan untuk melihat hubungan

antara nilai konduktifitas material konduktor ionik terhadap kenaikan suhu. Secara umum nilai konduktifitas material konduktor ionik semakin meningkat seiring dengan kenaikan.

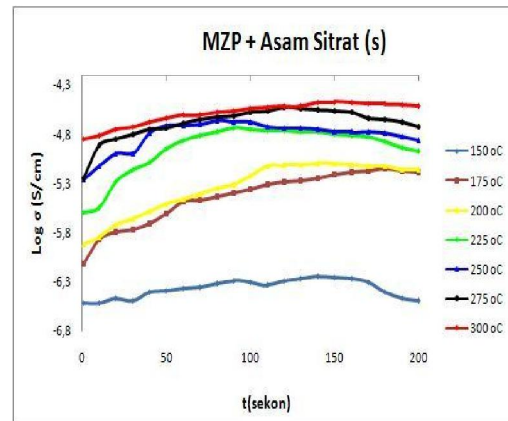
Gambar 5, 6, 7, dan 8 menunjukkan nilai konduktifitas ionik dari MZP, MZP yang dipreparasi dengan HNO<sub>3</sub>, MZP yang dipreparasi dengan padatan asam sitrat 3M, dan MZP yang dipreparasi dengan larutan asam sitrat 3M.



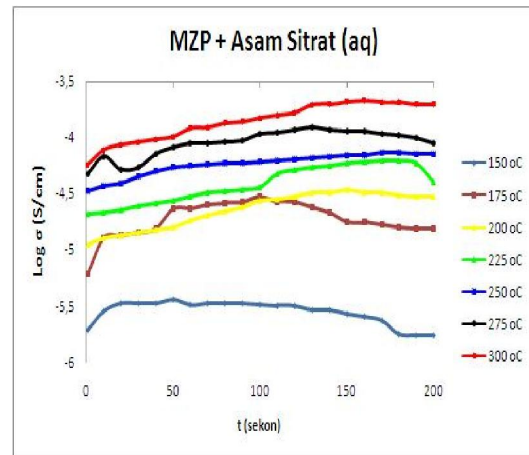
Gambar 5 Konduktifitas MZP yang dipreparasi tanpa penambahan aditif



Gambar 6. Konduktifitas MZP yang dipreparasi dengan aditif HNO<sub>3</sub>



Gambar 7. Konduktifitas MZP yang dipreparasi dengan aditif padatan asam sitrat



Gambar 8. Konduktifitas MZP yang dipreparasi dengan aditif larutan asam sitrat 3M

Berdasarkan hasil uji konduktifitas diketahui bahwa sampel material konduktor ionik MZP yang dipreparasi memiliki nilai konduktifitas yang paling tinggi pada suhu yang paling tinggi dari rentang pengukuran, yaitu pada 300°C. Pada sampel material konduktor ionik MZP yang dipreparasi tanpa penambahan aditif memiliki nilai konduktifitas paling tinggi pada Log σ = -6,16. Pada sampel MZP yang dipreparasi dengan penambahan HNO<sub>3</sub> memiliki nilai konduktifitas paling tinggi pada Log σ = -6,27. Sedangkan sampel MZP yang dipreparasi dengan larutan asam sitrat 3M memiliki nilai konduktifitas paling tinggi pada Log σ = -3,67 dan pada MZP yang dipreparasi dengan

penambahan padatan asam sitrat memiliki konduktifitas paling tinggi pada  $\text{Log } \sigma = -4,47$ .

MZP yang dipreparasi dengan penambahan larutan asam sitrat 3M memiliki nilai konduktifitas yang paling baik diantara material MZP yang dipreparasi dengan cara lainnya.

Menurut Moeller (1952) adanya aditif asam berpengaruh untuk menstabilkan spesi  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Sehingga penambahan aditif asam diperlukan untuk menambah laju difusi pereaksi.  $\text{HNO}_3$  yang merupakan asam anorganik berpengaruh juga terhadap kestabilan spesi, namun memiliki interaksi yang lemah dengan pereaksi lainnya seperti  $\text{MgO}$  dan  $\text{ZrO}_2$ .  $\text{HNO}_3$  yang memiliki sifat oksidator sangat sukar melepaskan protonnya saat bereaksi dengan logam. Oleh karena itu tidak dapat berinteraksi dengan  $\text{MgO}$  dan  $\text{ZrO}_2$ , sehingga tidak meningkatkan laju difusi.

Asam sitrat memiliki kemampuan untuk mengikat ion-ion logam melalui pengkelatan. Sehingga dapat mengikat ion  $\text{Mg}^{2+}$  untuk berdifusi ke dalam  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  untuk menghasilkan material konduktor ionik MZP.

Sebenarnya, pengaruh adanya asam sitrat dan asam nitrat pada MZP hanya berperan pada saat proses penghomogenan yaitu saat penggerusan, karena pada suhu lebih dari  $175^\circ\text{C}$  asam sitrat telah terurai menjadi gas  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{HNO}_3$  pada suhu lebih dari  $125^\circ\text{C}$  telah terurai menjadi gas  $\text{NO}_2$  dan  $\text{O}_2$ . Sehingga praktis setelah proses sintering yang dilakukan pada  $1200^\circ\text{C}$ , aditif asam telah hilang.

Perbedaan fasa pada asam sitrat yang digunakan pada saat preparasi ternyata memberikan hasil yang berbeda pada hasil konduktifitas MZP, meskipun berdasarkan spektra serapan FT-IR tidak memberikan hasil yang berbeda. Hal ini terjadi karena pada saat asam sitrat dalam bentuk larutannya lebih dapat menjalankan perannya lebih baik saat proses homogenasi. Adanya larutan sebagai penghantar bagi pereaksi-pereaksi untuk melakukan difusi.

Nilai konduktifitas yang baik seharusnya mengindikasikan pada material MZP yang dipreparasi dengan larutan asam sitrat 3M memiliki homogenitas dan kemurnian yang tinggi. Namun, berdasarkan data difraktogram XRD dan kurva TG-DTA tidak demikian. Adanya kristal pengotor yang menyebabkan terjadinya difusi oksigen pada kurva TGA

membuktikan bahwa MZP yang disintesis belumlah homogen. Adanya kristal pengotor sebagai *doping* atau penggantian ion dari kisi ke dalam tempat interstisial sebelahnya. Loncatan ini bisa merupakan hanya satu tahapan dalam suatu proses konduksi *long-range*. Bila suhu naik, elektron-elektron akan loncat dan bergerak. Pergerakan dan loncatan elektron inilah yang menimbulkan konduktifitas yang tinggi.

Meskipun nilai konduktifitas dari MZP yang dipreparasi dengan larutan asam sitrat paling tinggi dari MZP lainnya, namun belum cukup untuk digolongkan sebagai *fast ionic conductor*.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat dibuat kesimpulan sebagai berikut:

1. Sintesis material konduktor ionik MZP tanpa penambahan aditif, MZP dengan penambahan aditif  $\text{HNO}_3$ , dan MZP dengan penambahan aditif asam sitrat tidak memberikan spektra serapan FT-IR yang jauh berbeda. Terdapatnya vibrasi gugus Zr-O dan P-O-P sebagai gugus pembangun MZP ditemukan pada semua spektra IR.
2. Hasil studi XRD untuk MZP yang dipreparasi dengan penambahan asam sitrat menunjukkan kristal yang mirip dengan pola difraksi literatur MZP ( $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ) ditandai dengan nilai 2 yang sebagian besar sama.
3. Hasil pengukuran konduktifitas sampai dengan suhu  $300^\circ\text{C}$ , MZP yang dipreparasi dengan penambahan larutan asam sitrat memiliki nilai konduktifitas yang paling tinggi, yaitu pada  $\text{Log } \sigma = -3,67$ . Sedangkan pada MZP tanpa aditif pada  $\text{Log } \sigma = -6,16$ , MZP +  $\text{HNO}_3$  pada  $\text{Log } \sigma = -6,27$ , dan MZP + Asam sitrat (s) pada  $\text{Log } \sigma = -4,47$ .

## DAFTAR PUSTAKA

- Cillity. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction (second edition)*. London: Adison Wesley.

- Barsoukov, Evgenij dan J. Ross Macdonald. (2005). *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. 2nd Edition*. New Jersey: John Willey & Sons Publisher
- Bellamy, L.J. (1975). *The Infrared Spectra of Complex Molecules Volume one 3<sup>rd</sup> edition*. London: Chapman and Hall
- Enger, E.D. dan Smith, B.F., (2004). *Environmental Science: A Study Of Interrelationships*. ninth edition, New York: Mc Graw Hill
- Fray, D.J. (1996). "The Use Of Solid Electrolytes As Sensors For Applications In Molten Metals". *Solid State Ionics*. (86-88), 1045-1054
- Galperin, Yuri M. (2006). *Introduction to Modern Solid State Physics*. Department of Physics, Blindern, 0316 Oslo.
- Gellings, P.J. dan Bouwmeester, H.J.M., (1997). *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. Boca Raton: CRC Press
- Goodenough, J.B., Hong, H.Y.P dan Kafalas, J.a. (1976). "Fast Na<sup>+</sup> Ion Transport in Skeleton Structures". (86-88), 1045-1054.
- Ikeda, S. et al. (1986). "Solid Electrolytes With Multivalent Cation Conduction". *Solid State Ionic*. (23), 125-129.
- Janshoff, Andreas. (2007). *Impedance Spectroscopy*. [Online]. Tersedia: [http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/AK-Janshoff/129\\_DEU.html](http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/AK-Janshoff/129_DEU.html). [27 Agustus 2009].
- Kijowski, K. et al. (1988). "Synthesis, Crystal Data and Thermal Stability of Magnesium Zirconium Phosphate [MgZr(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]"'. *Material Research Bulletin*. (23), 1177-1184.
- Kittel, Charles. (1953). *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Willey & Sons Publisher.
- Klettz, M. dan A. Pelloux. (1979). *Fast Ion Transport in Solid*. Elsevier North Holland, ANC, Amsterdam, 69.
- Klug and Alexander, .(1962). *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Kumar, P Padma dan S Yashonath. (2006). *Ionic Conduction In The Solid State. J. Chem. Sci.*, Vol. 118, No. 1. pp. 135–154.
- Min, B-K. Choi, S-D. (2003). "SO<sub>2</sub>-sensing characteristics of Nasicon sensors with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-BaSO<sub>4</sub> auxiliary electrolytes". *Sensors and Actuators B*. (93), 209–213
- Moeller, T. (1952). *Inorganic Chemistry An Advanced Text Book*. New York: John Willey & Sons Publisher.
- Nurhaedi, Arif (2009). *Sintesis Dan Karakterisasi Material Konduktor Ionik Komponen Sensor Gas So2 Melalui Metode Sol-Gel Anorganik*. Skripsi : Tidak diterbitkan.
- Panduwinata, Irvan. (2006). *Sintesis dan Karakterisasi MgZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>*. Skripsi: Tidak diterbitkan
- Rao, C.N.R. dan Gopalakrishnan, J. (1997). *New Direction in Solid State Chemistry, Second Edition*. Great Britain: Cambridge University Press.
- Rijnders, J.M dan Portier, J. (1978). *Periodic Layer Formation During Solid State Reaction*. Thesis pada Technische Universiteit Eindhoven.
- Soemirat, Juli Slamet. (2004). *Kesehatan Lingkungan*. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press
- Simanjuntak, Lestari. (2007). *Preparasi MgZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> Sebagai Material Sensor Gas SO<sub>x</sub> Menggunakan Reaksi Padat-Padat*. Skripsi: Tidak diterbitkan.
- Wang, L. dan Kumar, R.V. (2003). *A new SO<sub>2</sub> gas sensor based on Mg<sup>2+</sup> conducting solid electrolyte*. Journal of



- electroanalytical Chemistry (543), 109-114.
- Wardhana, Wisnu Arya. (2001). *Dampak Pencemaran Lingkungan*. Yogyakarta: Penerbit Andi.
- Weppner, W. (1987). "Solid State Electrochemical Gas Sensors". *Journal of Sensors and Actuators*. (12), 107.
- West, A.R. (1989). *Solid State Chemistry and Its Applications*. Singapore: John Willey & Sons Publisher.
- Zhang, S. et al. (2003). *Preparation and Characterization of NASICON with A New So-Gel Procces*. *Material Letters*. (58), 226-229