

### BAB III

#### METODE PENELITIAN

Metode penelitian yang digunakan yaitu eksperimen. Pembuatan serbuk CSZ menggunakan cara *sol gel*. Pembuatan pelet dilakukan dengan cara kompaksi dan penyinteran dari serbuk *calcia-stabilized zirconia* (CSZ) dengan penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Penyinteran dilakukan pada suhu  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  selama 4 jam.

#### A. Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Neraca digital.
2. Gelas ukur.
3. Botol plastik.
4. Pipet tetes.
5. Cawan Nikel.
6. Batang pengaduk.
7. Spatula.
8. Penjepit besi.
9. Obeng.
10. Kertas timbang.
11. Kertas saring.
12. Tungku pembakaran.
13. Penggerus manual.
14. Botol semprot.
15. *Tissue*.
16. Pengukur pH digital.
17. *Magnetic stirrer*.
18. Mesin kompaksi.
19. Mikrometer skrup.
20. Kertas Amplas.
21. *Screen* sablon.

22. LCR meter.

## **B. Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Serbuk  $ZrCl_4$  (Merck) 68,78705792 g.
2. Serbuk CaO 3,63316 g.
3. Serbuk Asam sitrat (Merck) 75,5963 g.
4. Serbuk  $La_2O_3$  (Merck).
5. Larutan Alkohol (PS-Microlabtech).
6. Larutan  $NH_4OH$  (Merck).
7. Aquades.
8. Larutan HCL (Merck) 5M 20 ml.
9. Pasta Perak (*Electronic Materials Division*).

## **C. Waktu dan Tempat Penelitian**

Penelitian direncanakan akan dilaksanakan pada:

Waktu Pelaksanaan : Mei – Juli 2013

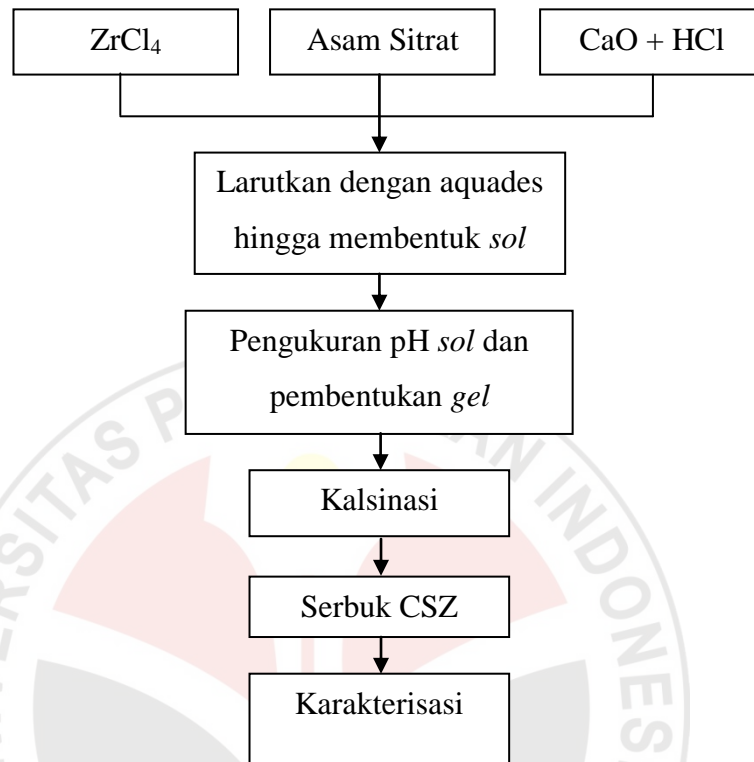
Tempat Pelaksanaan : Laboratorium Fisika Bahan Gd. F Pusat Tenaga Nuklir Bahan dan Radiometri Batan Tenaga Nuklir Nasional (PTNBR- BATAN).

Jl. Tamansari No. 71 Bandung 40135.

## **D. Desain Penelitian**

Berdasarkan metode penelitian tersebut, terdapat dua tahap dalam pembuatan sampel, yaitu pembuatan serbuk CSZ dan pembuatan pelet CSZ dengan penambahan  $La_2O_3$ . Pembuatan serbuk CSZ menggunakan cara *sol-gel* yaitu suatu metode pada reaksi padatan yang bertujuan untuk menghasilkan partikel berukuran nano. Pembuatan pelet CSZ menggunakan cara kompaksi dengan penyinteran pada suhu  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Berikut alur dari kedua tahapan tersebut.

## 1. Alur Pembuatan Serbuk *Calcia-Stabilized Zirconia* (CSZ)



Gambar 3.1 Diagram pembuatan serbuk CSZ

Berdasarkan alur diagram tersebut, pembuatan serbuk CSZ dapat dijelaskan sebagai berikut.

a) Penimbangan serbuk ZrCl<sub>4</sub>, CaO dan asam sitrat

Pada tahap ini, serbuk ZrCl<sub>4</sub>, CaO dan asam sitrat dengan perbandingan mol ZrCl<sub>4</sub> dengan CaO adalah 82:18 %. Dari perbandingan tersebut diperoleh massa serbuk ZrCl<sub>4</sub>, CaO dan asam sitrat berturut-turut 68.78705792 g, 3.63316 g dan 75.5963 g.

b) Pencampuran bahan membentuk *sol*

Pada tahap ini, serbuk asam sitrat dilarutkan terlebih dahulu dalam aquades 200 ml. Selanjutnya serbuk CaO dilarutkan dalam HCl 5M 10 ml hingga larutan berubah menjadi kuning. Setelah itu, masukkan ke dalam

larutan asam sitrat hingga keduanya tercampur. Masukkan  $ZrCl_4$  ke dalam larutan asam sitrat secara perlahan-lahan. Aduk hingga membentuk *sol*.

c) Pengukuran pH *sol* dan pembentukan *gel*

Pada kondisi awal, pH *sol* bernilai rendah karena pengaruh asam sitrat. Untuk menaikannya, tambahkan  $NH_4OH$  (basa) hingga pH-nya mencapai 5. Setelah itu, *sol* dipanaskan dengan suhu  $100^{\circ}C$  hingga membentuk *gel*.

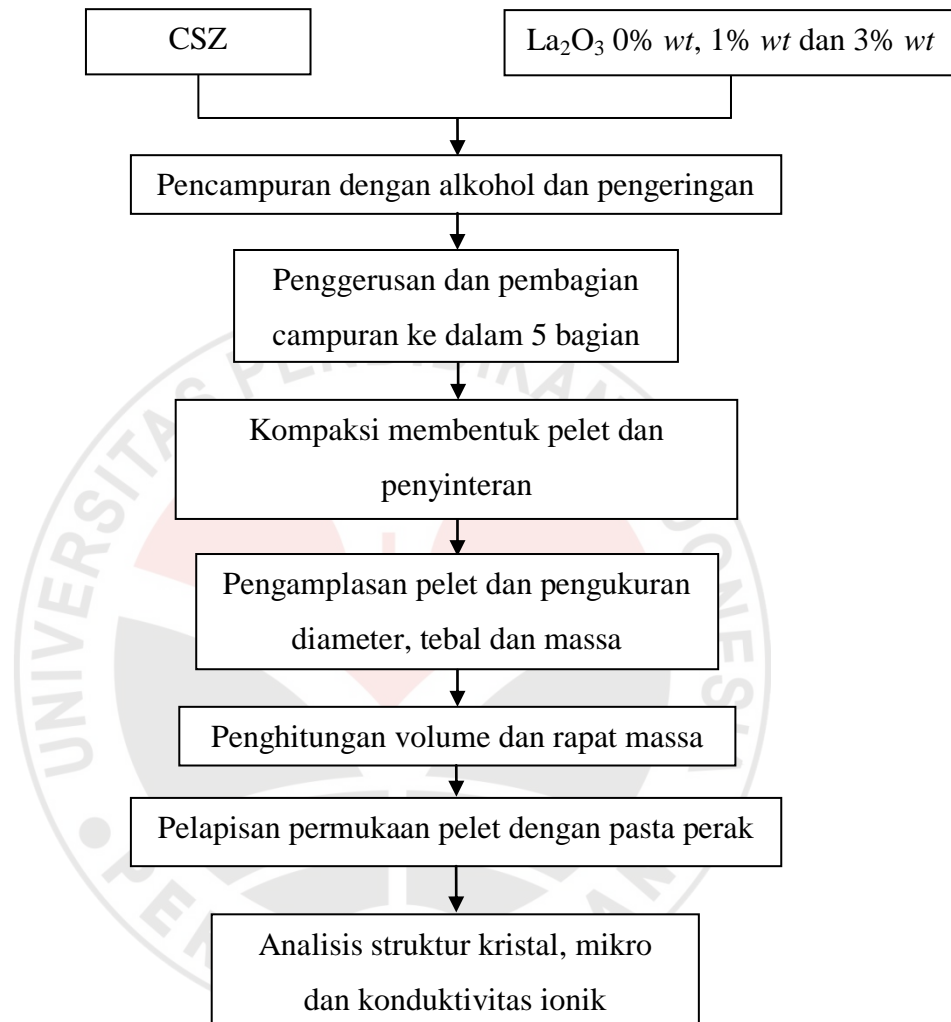
d) Kalsinasi

Setelah terbentuk *gel* yang berwarna putih, proses berlanjut menuju kalsinasi pada suhu  $800^{\circ}C$  selama 3 jam. Hasilnya terbentuk CSZ yang berwarna putih. Hasil kalsinasi selanjutnya digerus hingga terbentuk serbuk CSZ.

e) Karakterisasi

Serbuk CSZ dianalisis menggunakan XRD untuk menentukan struktur, orientasi bidang pada setiap puncak-puncak intensitas dan parameter kisi kristal CSZ.

## 2. Alur Pembuatan Pelet *Calcia-Stabilized Zirconia* (CSZ) dengan penambahan $\text{La}_2\text{O}_3$



Gambar 3.2 Diagram pembuatan pelet CSZ dengan penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$

Berdasarkan alur diagram tersebut, pembuatan pelet CSZ dengan penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dapat dijelaskan sebagai berikut.

### a) Penimbangan serbuk CSZ dan $\text{La}_2\text{O}_3$

Serbuk CSZ dan  $\text{La}_2\text{O}_3$  ditimbang dengan perbandingan % berat berturut-turut adalah 100:0, 99:1 dan 97:3. Total berat untuk masing-masing komposisi tersebut adalah 1.67 g.

b) Pencampuran serbuk CSZ dan  $\text{La}_2\text{O}_3$

Pencampuran kedua serbuk tersebut menggunakan alkohol sebagai pelarutnya sebanyak 20 ml dan keringkan campuran tersebut pada suhu  $100^\circ\text{C}$ . Teknik tersebut dilakukan karena atom *zirconium* dan *lanthanum* memiliki jari-jari atom yang tidak terlalu jauh berbeda.

c) Penggerusan dan pembagian berat berdasarkan perbandingan pada poin (a)

Penggerusan dilakukan karena campuran yang mengering membentuk gumpalan. Agar terbentuk pelet yang baik, serbuk harus dibuat sehalus mungkin. Bagi dari setiap komposisi ke dalam lima bagian. Setiap bagian tersebut menuju proses kompaksi  $4 \text{ ton/cm}^2$  dengan diameter 1.1 cm. Pelet yang terbentuk kemudian menuju penyinteran pada suhu  $1450^\circ\text{C}$  selama 4 jam.

d) Pengamplasan pelet dan pengukuran diameter, tebal dan massa

Setelah penyinteran, permukaan pelet akan menjadi tidak rata akibat penyusutan volume. Pelet tersebut kemudian diampelas guna mendapatkan permukaan yang rata. Dengan permukaan yang rata dapat diperoleh diameter, tebal yang baik. Ukur diameter, tebal dan massa masing-masing pelet.

e) Penghitungan volume dan rapat massa masing-masing pelet

Data berupa diameter dan tebal dapat digunakan untuk menghitung volume. Dengan memperoleh volume dan massa maka dapat diperoleh nilai rapat massa pelet tersebut.

f) Pelapisan permukaan pelet dengan pasta perak

Pelapisan perak bertujuan sebagai kontak ohmik ketika pengukuran impedansi. Pelapisan dilakukan pada permukaan salah satu pelet dari masing-masing komposisi dengan pasta perak menggunakan teknik *screen printing*. Setelah selesai, dilanjutkan dengan pembakaran pada suhu  $600^\circ\text{C}$  selama 5 menit agar pasta perak mengering dan menempel pada permukaan pelet.

g) Pengukuran impedansi

Pengukuran ini bertujuan untuk memperoleh nilai impedansi. Beserta data luas permukaan dan ketebalan, akan diperoleh nilai resistivitas CSZ. Sehingga dari nilai resistivitas ini akan diperoleh nilai konduktivitas ioniknya.

h) Analisis struktur kristal dan mikro

Pelet yang tidak dilapisi perak dijadikan sampel untuk dianalisis menggunakan XRD dan SEM. XRD digunakan untuk menentukan struktur, orientasi bidang pada setiap puncak-puncak intensitas, parameter kisi kristal CSZ. SEM digunakan untuk mengetahui pertumbuhan butir, batas butir dan porositas akibat penambahan aditif.

**E. Analisis Struktur Kristal Elektrolit Padat CSZ dengan Penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$**

Analisis struktur kristal menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). CSZ (18% mol) dan  $\text{La}_2\text{O}_3$  masing-masing memiliki struktur kristal kubik (Stanford Materials, 2013) dan heksagonal (Winter, 2012). Dengan penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$  1% dan 3% dapat diketahui apakah terbentuk struktur kristal atau fase lain dalam CSZ atau hanya terbentuk satu struktur kristal atau fase dalam CSZ. Selain itu, dengan XRD ini dapat diketahui parameter kisi CSZ setelah penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Fenomena difraksi sinar-X terjadi bila memenuhi aturan (hukum Bragg):

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (3.2)$$

dimana  $d$  adalah jarak antar bidang pendifraksi yang dapat ditentukan dengan persamaan:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3.4)$$

$$\sin^2 \theta = \left( \frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.5)$$

Untuk menentukan Kisi Bravais dari struktur kubik dapat digunakan aturan seleksi dari nilai  $h^2 + k^2 + l^2$  yaitu :

SC : 1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13,14,16,...

BCC : 2,4,6,8,10,12,14,16,...

Padilah Muslim, 2014

PENGARUH PENAMBAHAN  $\text{La}_2\text{O}_3$  TERHADAP KONDUKTIVITAS IONIK KERAMIK CSZ SEBAGAI ELEKTROLIT PADAT

Universitas Pendidikan Indonesia | repository.upi.edu | perpustakaan.upi.edu

FCC : 3,4,8,11,12,16,19,20,24,...

Rasio dari  $\frac{\sin^2\theta}{\sin^2\theta_{min}}$  dikali bilangan pertama dari aturan seleksi harus mendekati bilangan bulat. Data yang diperoleh berupa sudut  $2\theta$  untuk setiap puncak-puncak intensitas. Untuk menentukan ukuran butir (L) maka digunakan persamaan Scherrer  $L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$ .

#### **F. Analisis Struktur Mikro Elektrolit Padat CSZ dengan Penambahan $\text{La}_2\text{O}_3$**

Analisis struktur mikro menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Morfologi dari CSZ dapat dianalisis untuk mengetahui pertumbuhan dan butir, batas butir dan porositas yang terbentuk setelah penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Analisis kualitatif dilakukan dengan menentukan ukuran butir dan pori ke dalam ukuran kecil, sedang dan besar untuk masing-masing sampel. Data ini juga dapat digunakan untuk menganalisis pengaruh penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$  terhadap konduktivitas ionik CSZ.

#### **G. Penentuan Rapat Massa Elektrolit Padat CSZ dengan Penambahan $\text{La}_2\text{O}_3$**

CSZ dan  $\text{La}_2\text{O}_3$  masing-masing memiliki rapat massa  $5.57 \text{ g/cm}^3$  (Martin *et al*, 1993) dan  $6.5 \text{ g/cm}^3$  (Winter, 2013). Dari nilai tersebut, penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$  diharapkan dapat meningkatkan rapat massa CSZ. Penghitungan rapat massa dapat dirumuskan sebagai berikut (Tipler, 1998):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

Keterangan:

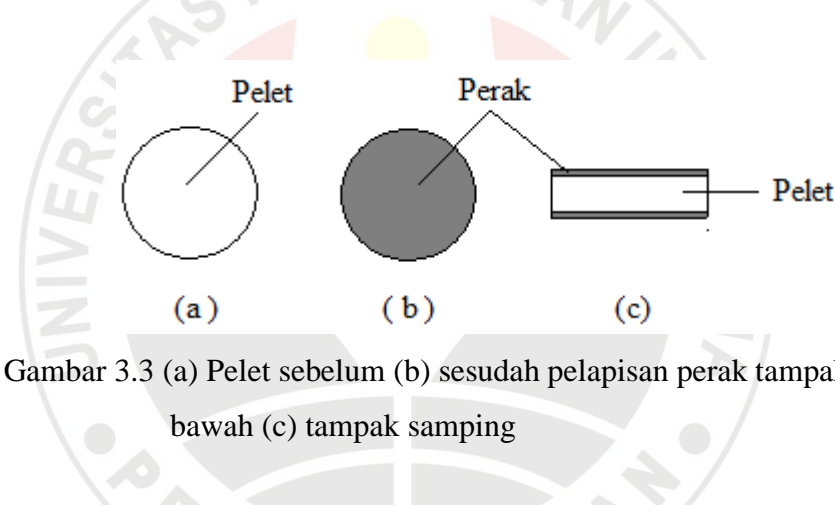
- a)  $\rho$  = rapat massa ( $\text{g/cm}^3$ ).
- b)  $m$  = massa (g).
- c)  $V$  = volume ( $\text{cm}^3$ ).



Pengukuran massa dilakukan menggunakan neraca digital dan penghitungan volume dilakukan berdasarkan pengukuran diameter dan ketebalan secara langsung seperti yang ditunjukkan oleh gambar 3.4.

#### H. Konduktivitas Ionik Elektrolit Padat CSZ dengan Penambahan $\text{La}_2\text{O}_3$

Preparasi sampel berupa pelapisan kedua permukaan dengan pasta perak menggunakan teknik *screen printing*. Tujuannya sebagai kontak ohmik pada pelet. Pelapisan diupayakan setipis mungkin agar hambatan dari perak dapat diabaikan serta harus meliputi seluruh permukaan agar impedansi yang terukur mewakili seluruh bagian sampel seperti yang ditunjukkan pada gambar 3.3.



Gambar 3.3 (a) Pelet sebelum (b) sesudah pelapisan perak tampak atas dan bawah (c) tampak samping

Pengaruh penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$  terhadap konduktivitas ionik CSZ akan dihitung dari impedansi yang terukur. Konduktivitas memiliki hubungan dengan impedansi yang dirumuskan sebagai berikut (Resnick dan Halliday, 1984):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.6)$$

yang mana  $\rho$  dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (3.7)$$

Keterangan:

a)  $\sigma$  = Konduktivitas (S/cm).

b)  $\rho$  = Resistivitas ( $\Omega$ .cm).

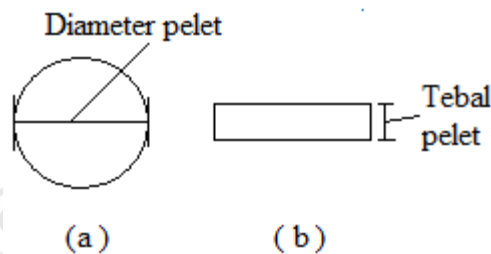
Padilah Muslim, 2014

PENGARUH PENAMBAHAN  $\text{La}_2\text{O}_3$  TERHADAP KONDUKTIVITAS IONIK KERAMIK CSZ SEBAGAI ELEKTROLIT PADAT

Universitas Pendidikan Indonesia | repository.upi.edu | perpustakaan.upi.edu

- c)  $R =$  Hambatan ( $\Omega$ ).
- d)  $A =$  Luas permukaan ( $\text{cm}^2$ ).
- e)  $l =$  Tebal ( $\text{cm}$ ).

Luar permukaan dan ketebalan dapat diperoleh melalui pengukuran diameter dan ketebalan pelet secara langsung yang ditunjukkan pada gambar 3.4.



Gambar 3.4 (a) Diameter pelet tampak atas (b) tebal pelet tampak samping

Dalam mengukur impedansi terdapat beberapa parameter sebagai berikut:

- a) Suhu pemanasan pelet, yaitu dimulai dari 700 hingga 300  $^{\circ}\text{C}$  dengan penurunan 50  $^{\circ}\text{C}$ .
- b) Frekuensi yang digunakan pada LCR meter, yaitu 20, 30, 50, 70, 100, 300, 500, 700, 1k, 3k, 5k, 7k, 10k, 30k, 50k, 70k, 100k, 300k, 500k, 700k, 1M, 2M, 3M, 4M dan 5M hertz (Hz).

Langkah-langkah untuk menentukan konduktivitas ionik yaitu sebagai berikut:

- a) Data yang diperoleh dari pengukuran ini berupa impedansi *real* ( $Z$ ) dan fase ( $\phi$ ).  $Z$  *imaginer* diperoleh dari perkalian  $Z$  *real* dengan  $\tan \phi$ .
- b) Resistivitas *real* ( $\rho$ ) dan *imaginer* ( $\rho'$ ) diperoleh dengan mengalikan impedansi/hambatan dengan faktor luas/tebal ( $A/l$ ) melalui persamaan 3.7. Sehingga diperoleh grafik resistivitas *imaginer* terhadap resistivitas *real*. Nilai  $\rho$  yang diperoleh merupakan grafik hasil perpotongan dengan sumbu X menggunakan *software Z-View*. Titik potong ini merupakan resistivitas ionik elektrolit padat.
- c) Resistivitas ionik yang telah diperoleh digunakan untuk menentukan konduktivitas ionik elektrolit padat melalui persamaan 3.6.

- d) Konduktivitas ionik elektrolit padat memiliki hubungan dengan suhu yang dapat plot dalam suatu grafik. Keterkaitan antara kedua besaran ini diperoleh berdasarkan hubungan Arrhenius (Syarif *et al*, 2013):

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp - \left( \frac{E_a}{kT} \right) \quad (3.8)$$

- e) Berdasarkan persamaan 3.8 juga dapat diperoleh energi aktivasi elektrolit padat. Dapat diuraikan dari persamaan 3.8:

$$\ln \frac{\sigma \cdot T}{A} = - \frac{E_a}{k \cdot T} \quad (3.9)$$

$$\ln \sigma \cdot T - \ln A = - \frac{E_a}{k \cdot T} \quad (3.10)$$

$$\ln \sigma \cdot T = - \frac{E_a}{k \cdot T} + \ln A \quad (3.11)$$

Dengan membuat grafik antara  $\ln \sigma \cdot T$  terhadap  $1/T$  sehingga energi aktivasi dapat diperoleh dari gradien  $(-\frac{E_a}{k})$  grafik tersebut.