

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

# LAPORAN TUGAS AKHIR PAPER REVIEW - TL 184834

REVIEW : PENGARUH PENAMBAHAN JENIS DOPING LOGAM TERHADAP STRUKTUR DAN KONDUKTIVITAS ION MATERIAL SOLID ELEKTROLIT NASICON Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> BATERAI ION NATRIUM

Fakhri Akbar Maulana NRP. 02511640000150

Dosen Pembimbing Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D. Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem Institut Teknologi Sepuluh Nopember



### LAPORAN TUGAS AKHIR PAPER REVIEW - TL 184834

## REVIEW : PENGARUH PENAMBAHAN JENIS DOPING LOGAM TERHADAP STRUKTUR DAN KONDUKTIVITAS ION MATERIAL SOLID ELEKTROLIT NASICON Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> BATERAI ION NATRIUM

Fakhri Akbar Maulana NRP. 02511640000150

Dosen Pembimbing Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D. Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya 2020



### FINAL PROJECT PAPER REVIEW - TL 184834

## REVIEW : EFFECT OF ADDITION METAL DOPING TYPE ON STRUCTURE AND IONIC CONDUCTIVITY OF MATERIAL SOLID ELECTROLYTE NASICON Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> NATRIUM ION BATTERY

Fakhri Akbar Maulana NRP. 02511640000150

Supervisors Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D. Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

Materials And Metallurgicals Engineering Department Faculty of Industrial Technology and Systems Engineering Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya 2020

## REVIEW : PENGARUH PENAMBAHAN JENIS DOPING LOGAM TERHADAP STRUKTUR DAN KONDUKTIVITAS ION MATERIAL SOLID ELEKTROLIT NASICON Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> BATERAI ION NATRIUM

TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar Sarjana Teknik pada

Bidang Studi Material Inovatif Program Studi S-1 Departemen Teknik Material dan Metalurgi Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem Institut Teknologi Sepuluh Nopember

> Oleh : FAKHRI AKBAR MAULANA NRP. 02511640000150

Disetujui Oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

- 1. Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.....(Pembimbing I)
- 2. Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T...........(Pembimbing II)



### REVIEW : PENGARUH PENAMBAHAN JENIS DOPING LOGAM TERHADAP STRUKTUR DAN KONDUKTIVITAS ION MATERIAL SOLID ELEKTROLIT NASICON Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> BATERAI ION NATRIUM

| Nama             | : Fakhri Akbar Maulana                 |
|------------------|--|
| NRP              | : 02511640000150                       |
| Departemen       | : Teknik Material dan Metalurgi        |
| Dosen Pembimbing | : Dr. Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D. |
| Co-pembimbing    | : Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.      |

### ABSTRAK

Salah satu permasalahan yang ada di baterai sekunder natrium ion yaitu temperatur kerja terlalu tinggi dan mudah meledak apabila terpapar oleh udara bebas. Solusi yang ditawarkan untuk mengatasi masalah tersebut yaitu mengganti fasa elektrolit menjadi sepenuhnya solid. Pada paper review ini telah di analisis dan di pelajari mengenai penambahan beberapa jenis bahan doping terhadap struktur material dan konduktivitas ion dari solid elektrolit dengan jenis NASICON Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> sebagai bahan elektrolit baterai berbasis natrium ion. Metode yang digunakan paper review ini yaitu komparasi dari beberapa jurnal vang membahas mengenai penambahan doping ke dalam struktur NASICON. Unsur vang ditambahkan dalam paper review ini yaitu cerium, magnesium, skandium, titanium, dan yttrium. Dalam paper review diketahui bahwa doping skandium merupakan doping yang dapat meningkatkan konduktivitas dari NASICON secara signifikan dengan menggunakan metode sintesis berupa solid state reaction dengan nilai konduktivitas tertinggi yaitu  $4 \times 10^{-3}$  S/cm dalam temperatur kamar.

Kata Kunci : Solid Electrolyte, NASICON, Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>, Aliovalent-doped NASICON

### REVIEW : EFFECT OF ADDITION METAL DOPING TYPE ON STRUCTURE AND IONIC CONDUCTIVITY OF MATERIAL SOLID ELECTROLYTE NASICON Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> NATRIUM ION BATTERY

| Student Name  | : Fakhri Akbar Maulana                   |
|---------------|--|
| NRP           | : 02511640000150                         |
| Departement   | : Material and Metallurgical Engineering |
| Supervisor    | : Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.       |
| Co-Supervisor | : Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.        |

#### ABSTRACT

One of the problems with secondary sodium ion batteries is that the working temperature is too high and can explode easily when exposed to free air. The solution offered to overcome this problem is to replace the electrolyte phase to become fully solid. This review paper has analyzed and studied the addition of several types of doping material to the structure of the material and ionic conductivity of solid electrolytes with NASICON Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> type as a sodium ion-based battery electrolyte material. The method used in this review paper is a comparison of several journals that discuss the addition of doping to the NASICON structure. The elements added in this review paper are cerium, magnesium, skandium, titanium, and vttrium. In a paper review it is known that scandium doping is a doping which can significantly increase the conductivity of NASICON by using the reaction method in the form of a solid state reaction with the highest conductivity value of  $4 \times 10^{-3}$  S / cm at room temperature.

Kata Kunci : Solid Electrolyte, NASICON, Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>, Aliovalent-doped NASICON

# KATA PENGANTAR

Segala puji syukur ke hadirat Allah SWT atas berkah, rahmat, hidayah, serta kemampuan bagi penulis untuk dapat menyelesaikan laporan Tugas Akhir Pembahasan Jurnal dengan judul **"Pengaruh Penambahan Jenis Doping Logam Terhadap Struktur Dan Konduktivitas Ion Material Solid Elektrolit Nasicon Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> Baterai Ion Natrium"**. Laporan Tugas Akhir Pembahasan Jurnal ini dibuat bertujuan untuk memenuhi tugas mata kuliah Tugas Akhir yang menjadi salah satu syarat untuk kelulusan dari Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknik Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya dengan mendapat predikat Sarjana Teknik. Dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada:

- 1. Ibu Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D. dan Ibu Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T. selaku dosen pembimbing pertama dan kedua Tugas Akhir Pembahasan Jurnal yang telah memberikan pengajaran dan bimbingan
- 2. Bapak Dr. Sigit Tri Wicaksono, S.Si., M.Si selaku Kepala Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTIRS ITS.
- 3. Bapak Tubagus Noor Rohmanudin, M.Sc selaku dosen wali yang telah membimbing dan memberi nasihat selama perkuliahan
- 4. Seluruh dosen dan karyawan Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTIRS ITS.

Penulis berharap laporan Tugas Akhir ini memiliki manfaat kepada pembaca. Penulis menerima saran dan kritik yang membangun terhadap penyusunan Tugas Akhir ini.

> Surabaya, 12 Agustus 2020 Penulis

> > Fakhri Akbar Maulana

# **DAFTAR ISI**

| HALAMA    | N JUDULiii   |
|-----------|--|
| TITLE PA  | GEv  |
| LEMBAR    | PENGESAHAN vii                                       |
| ABSTRAF   | X ix   |
| ABSTRAC   | CT xi  |
| KATA PE   | NGANTAR xiii   |
| DAFTAR    | ISIxv  |
| DAFTAR    | GAMBAR xvii  |
| DAFTAR    | TABEL xxiii  |
| BAB I PEN | NDAHULUAN  |
| 1.1.      | Latar Belakang1                                      |
| 1.2.      | Perumusan Masalah                                    |
| 1.3.      | Batasan Masalah3                                     |
| 1.4.      | Tujuan Penelitian4                                   |
| 1.5.      | Manfaat Penelitian4                                  |
| BAB II TI | NJAUAN PUSTAKA                                       |
| 2.1.      | Baterai5   |
| 2.2.      | Baterai Natrium Ion9                                 |
| 2.3.      | Elektrolit   |
| 2.3       | .1. Elektrolit Non-aqueous                           |
| 2.3       | .2. Ionic Liquids14                                  |
| 2.3       | .3. Elektrolit Solid14                               |
| 2.4.      | NASICON (Natrium Super Ionic Conductor)15            |
| 2.5.      | Metode <i>Solid State Reaction</i> 17                |
| 2.5       | .1. Mekanisme reaksi                                 |
| 2.5       | .2. Faktor yang mempengaruhi solid state reaction 19 |
| 2.6.      | Doping   |
| 2.6       | 1. Doping Substitusi                                 |
| 2.6       | .2. Doping Interstisi                                |
| 2.7.      | Konduktivitas Ion                                    |
| 2.8.      | Scanning Elektron Microscopy (SEM)23                 |

| 2.9. X-ray Diffraction (XRD)               | 26   |
|--|------|
| 2.8.1. Sinar X                             | 27   |
| 2.8.2. Difraksi                            | 28   |
| 2.8.3. Hukum Bragg                         | 28   |
| 2.10. Pengujian Densitas                   | 29   |
| 2.11. Electro Impedance Spectroscopy (EIS) | 30   |
| BAB III METODOLOGI PENELITIAN              |      |
| 3.1. Metodologi                            | 37   |
| BAB IV PEMBAHASAN                          |      |
| 4.1. Hasil Data Sekunder dan Pembahasan    | 39   |
| 4.1.1. Doping Cerium (Ce)                  | 39   |
| 4.1.2. Doping Magnesium (Mg)               | 53   |
| 4.1.1. Doping Skandium (Sc)                | 64   |
| 4.1.2. Doping Titanium (Ti)                | 76   |
| 4.1.3. Doping Ytrium (Y)                   | 89   |
| 4.2. Kritisasi Jurnal                      | 111  |
| BAB V KESIMPULAN DAN SARAN                 |      |
| 5.1. Kesimpulan                            | 113  |
| 5.2. Saran                                 | 114  |
| DAFTAR PUSTAKA                             | 115  |
| LAMPIRAN                                   | 123  |
| UCAPAN TERIMA KASIH                        | 1245 |
| BIODATA PENULIS                            | 127  |

# DAFTAR GAMBAR

| Gambar 2                   | <b>2.1.</b> Komp   | onen sel pada  | baterai (David,   | 2001) 6            |
|----------------------------|--|--|---|--------------------|
| Gambar 2                   | 2.2. Proses  | s <i>discharge</i> pao   | da baterai (Davi  | d, 2001) 7         |
| Gambar 2                   | 2.3. Proses  | s <i>charge</i> pada l   | baterai (David,   | 2001)8             |
| Gambar                     | 2.4. Cara  | a kerja batera   | i natrium (Dij  | pan <i>et al</i> . |
|                            | 2015)  |  |   | 11                 |
| Gambar                     | 2.5. Stru  | ıktur kristal  | elektrolit pada   | at nasicon         |
|                            | (Naqash e  | et al. 2018)   |   | 17                 |
| Gambar                     | 2.6. Prose   | dur umum me  | etode solid stat  | te reaction        |
|                            | (Rao et al   | , 2004)  |   |                    |
| Gambar                     | 2.7. Meka  | nisme reaksi o   | dalam solid sta   | te reaction        |
|                            | (Xu et al,   | 2017)  |   | 19                 |
| Gambar 2                   | 2.8. Repre   | sentasi doping   | interstisi dan su   | ıbstitusi ke       |
|                            | dalam stru   | uktur kristal (C   | Callister, 2014).   |                    |
| Gambar                     | 2.9.   | Gambaran   | bagian-bagia  | n SEM              |
|                            | (Suryanar  | ayana, 2017)   |   | 24                 |
| Gambar 2                   | 2.10. Brag   | g difraksi oleh  | bidang kristal.   | Perbedaan          |
|                            | jalur antai  | ra balok 1 dan   | 2 adalah SQ +   | QT = 2 PQ          |
|                            | $\sin\theta$ (Leng   | g, 2008)   |   |                    |
| Gambar                     | 2.11. Cor  | ntoh pengatura   | in pengukuran   | impedansi          |
|                            | dengan p   | enganalisis re   | spons frekuens  | si dan sel         |
|                            | empat ele  | ktroda (Lvovic   | ch, 2012)   |                    |
| Gambar 2                   | 2.12. Kurv   | a nyquist plot   | dari pengujian  | eis sampel         |
|                            | LiTi <sub>2</sub> (PO  | 4)3 (Afif et al.,  | 2019)   | 35                 |
| Gambar .                   | 1 D.   |  |   | 20                 |
| Gambar                     | <b>5.1.</b> Diagra   | am alir pembua   | atan <i>paper revie</i>   | <i>2W</i>          |
| 0                          | <b>5.1.</b> Diagra<br><b>4.1.</b> Pola   | am alir pembua<br>difraksi XRD   | atan <i>paper revie</i><br>dari ketiga sa   | mpel pada          |
|                            | <b>4.1.</b> Pola temperatu   | am alir pembua<br>difraksi XRD<br>ır kamar (Xie <i>e</i>   | atan <i>paper revie</i><br>dari ketiga sa<br>et al., 2016)  | mpel pada<br>      |
| Gambar 4                   | <ul><li>4.1. Diagra</li><li>4.1. Pola</li><li>temperatu</li><li>4.2. Sampe</li></ul>                     | am alir pembua<br>difraksi XRD<br>Ir kamar (Xie <i>e</i><br>el N1 (Xie et a  | atan <i>paper revie</i><br>dari ketiga sa<br>et al., 2016)<br>1., 2016)   | mpel pada<br>40    |
| Gambar 4<br>Gambar 4       | <ul> <li>4.1. Pola</li> <li>temperatu</li> <li>4.2. Sampe</li> <li>4.3. Sampe</li> </ul>                 | am alir pembua<br>difraksi XRD<br>Ir kamar (Xie <i>e</i><br>el N1 (Xie et a<br>el N5 (Xie <i>et a</i>                  | atan <i>paper revie</i><br>dari ketiga sa<br><i>et al.</i> , 2016)<br>1., 2016)<br><i>l.</i> , 2016)                    | w                  |
| Gambar<br>Gambar<br>Gambar | <ul> <li>4.1. Diagra<br/>temperatu</li> <li>4.2. Sampe</li> <li>4.3. Sampe</li> <li>4.4. Gamb</li> </ul> | am alir pembua<br>difraksi XRD<br>Ir kamar (Xie <i>e</i><br>el N1 (Xie et a<br>el N5 (Xie <i>et a</i><br>ar SEM dari m | atan <i>paper revie</i><br>dari ketiga sa<br><i>et al.</i> , 2016)<br>1., 2016)<br><i>l.</i> , 2016)<br>naterial NASICO | w                  |

| Gambar 4.5. | Plot arhenius | dari sar | npel NAS | SICON ( | Xie et |
|-------------|---------------|----------|----------|---------|--------|
| al., 2      | 2016)         |          |          |         | 44     |

- Gambar 4.9. Gambar hasil pengujian SEM pada sampel NASICON dengan temperatur sintering 1250°C (Kiri) Dan 1300°C (Kanan) (Khakpour, 2016)..50
- Gambar 4.11. Pola difraksi XRD NASICON dengan doping dan tanpa doping. (a) pola difraksi NASICON dengan *dopant* Mg pada berbagai persentase atom; (b) pola difraksi resolusi tinggi menunjukkan evolusi dari fasa monoklinik menuju rombohedral dalam NASICON dengan dopant Mg dengan variasi konsentrasi magnesium; (c) Pola XRD resolusi tinggi yang menunjukkan puncak fase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dalam spesimen NASICON yang tidak didoping dan dengan doping Mg dengan konsentrasi Mg yang berbeda; (d) Pemasangan profil fase NASICON dengan Mg (Na<sub>3.256</sub>Mg<sub>0.128</sub>Zr<sub>1.872</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>) mewakili tiga fase utama yang dibentuk: C2 / c NASICON, ZrO<sub>2</sub> dan Mg-doped y-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Samiee et al., 2017) ...... 55

- Gambar 4.13. Nilai *bulk*, batas butir, spesifik batas butir, dan total konduktivitas ion pada temperatur 25°C (Samiee *et al.*, 2017)......58
- **Gambar 4.14.** Pola XRD dari (a) hasil *mechanochemical* ZrO<sub>2</sub> dan MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba) selama 2 jam. (b) Na<sub>3.1</sub>Zr<sub>1.95</sub>M<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (M = Mg, Ca, Sr, Ba) sintering pada temperatur 1260°C selama 16 jam (Song *et al.*, 2016)......60
- Gambar 4.16. Pengujian SEM secara cross-section Na<sub>3.1</sub>Zr<sub>1.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (Song et al., 2016). ....62
- **Gambar 4.17.** Impedansi plot Na<sub>3.1</sub>Zr<sub>1.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> diukur dalam atmosfer Ar pada temperatur kamar. Parameter frekuensi yang digunakan yaitu dari 12 MHz hingga 1 Hz (Song *et al.*, 2016)......63
- Gambar 4.18. Pola XRD NSZSPx (x = 0–0.6) disinter pada 1250°C (NSZSP0), 1260°C (NSZSP0.1–0.3), 1265°C (NSZSP0.4–0.5), dan 1280°C (NSZSP0.6) (Ma *et al.*, 2016)......65

- **Gambar 4.19.** Mikrostruktur sampel NSZSP0.4 setelah sintering pada 1260°C selama 5 jam. (a) Pembesaran lebih tinggi. (b) Pembesaran lebih rendah (Ma *et al.*, 2016)......67

| Gambar | 4.26. Konduktivitas ion dari NASTi5 (•),                         |
|--------|--|
|        | NASTi10 ( $\Delta$ ), dan NASTi15 (X) (Takahashi <i>et al.</i> , |
|        | 1980)  |
| Gambar | 4.27. Pola difraksi dari sampel hasil kalsinasi                  |
|        | dengan dopant titanium 0-6% mol (Pratiwi et al.,                 |
|        | 2019)  |
| Gambar | 4.28. Gambar SEM Titanium doped NASICON                          |
|        | dengan pembesaran 10000X: a) 0% sebelum                          |
|        | disinter b) 0% setelah disinter c) 6% sebelum                    |
|        | disinter d) 6% setelah disinter (Pratiwi et al.,                 |
|        | 2019)  |
| Gambar | 4.29. Pola difraksi sampel NASICON dengan                        |
|        | dopant titanium dalam berbagai variasi (Chen et                  |
|        | <i>al.</i> , 2018)   |
| Gambar | 4.30. Variasi parameter kisi sebagai fungsi jumlah               |
|        | doping. a (a); (b) b; dan (c) c (Chen et al.,                    |
|        | 2018)  |
| Gambar | 4.31. Hasil uji SEM sampel NASICON dengan                        |
|        | dopant titanium di semua variasi (Chen et al.,                   |
|        | 2018)  |
| Gambar | 4.32. Plot Nyquist spektra impedansi pada 25°C                   |
|        | NASICON doping titanium (Chen et al.,                            |
|        | 2018)  |
| Gambar | 4.33. Arrhenius plot total konduktivitas keramik                 |
|        | NASICON yang didoping dengan $x = 0,1$ mol Nb,                   |
|        | Ti, Y, Zn, dan keramik NASICON yang tidak                        |
|        | terdoping sebagai fungsi dari suhu pengujian                     |
|        | (Chen <i>et al.</i> , 2018)                                      |
| Gambar | 4.34. Pola difraksi dari dopant aliovalen dalam                  |
|        | struktur NASICON (Jolley et al., 2015)91                         |

Gambar 4.35. Plot Nyquist sampel NASICON tanpa doping dan doping aliovalen valensi 3 (Jolley *et al.*, 2015)

**Gambar 4.36.** Pola Difraksi XRD sampel NZSP sintering temperatur 1150 ° C,  $Na_{3+x}Zr_{2-x}M_xSi_2PO_{12}$ , x = 0dan 0,1,  $M = La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  dan  $Y^{3+}$  (Ruan *et al.*,

# DAFTAR TABEL

| <ul> <li>2016)</li></ul>   | Tabel 4.1. Parameter kisi sampel NASICON (Xie et al.,  |
|--|--|
| <ul> <li>Tabel 4.2. Suhu sintering, konduktivitas batas butir, konduktivitas pre-eksponensial, konduktivitas ionik pada temperatur 25°C, dan aktivasi energi konduktivitas dari bahan elektrolit NASICON yang didoping dan tidak (Khakpour, 2016)</li></ul>  | 2016)  |
| <ul> <li>konduktivitas pre-eksponensial, konduktivitas ionik pada temperatur 25°C, dan aktivasi energi konduktivitas dari bahan elektrolit NASICON yang didoping dan tidak (Khakpour, 2016)</li></ul>  | Tabel 4.2. Suhu sintering, konduktivitas batas butir,  |
| <ul> <li>ionik pada temperatur 25°C, dan aktivasi energi konduktivitas dari bahan elektrolit NASICON yang didoping dan tidak (Khakpour, 2016)</li></ul>  | konduktivitas pre-eksponensial, konduktivitas  |
| <ul> <li>konduktivitas dari bahan elektrolit NASICON yang didoping dan tidak (Khakpour, 2016)52</li> <li><b>Tabel 4.3.</b> Parameter Kisi sampel NASICON (Song <i>et al.</i>, 2016)60</li> <li><b>Tabel 4.4.</b> Parameter Kisi sampel NASICON (Ma <i>et al.</i>, 2016)66</li> <li><b>Tabel 4.5.</b> Hasil Analisis EDX untuk NASICON dengan kandungan <i>dopant</i> 0%, 5%, 6% Ti (Pratiwi <i>et al.</i>, 2019)</li></ul> | ionik pada temperatur 25°C, dan aktivasi energi  |
| <ul> <li>yang didoping dan tidak (Khakpour, 2016)</li></ul>  | konduktivitas dari bahan elektrolit NASICON  |
| <ul> <li>Tabel 4.3. Parameter Kisi sampel NASICON (Song <i>et al.</i>, 2016)</li></ul>   | vang didoping dan tidak (Khakpour 2016) 52   |
| <ul> <li>Tabel 4.3. Farameter Kisi sampel NASICON (Song et al., 2016)</li></ul>  | <b>Tabel 4.3</b> Parameter Kisi sampel NASICON (Song <i>et al.</i>   |
| <ul> <li>Tabel 4.4. Parameter Kisi sampel NASICON (Ma <i>et al.</i>, 2016)</li></ul>   | $\begin{array}{c} \textbf{1} \textbf{a} \textbf{b} \textbf{c} \textbf{1} \textbf{4} \textbf{.5}, \textbf{1} \textbf{a} \textbf{a} \textbf{a} \textbf{n} \textbf{c} \textbf{c} \textbf{1} \textbf{4} \textbf{A} \textbf{5} \textbf{c} \textbf{c} \textbf{1} \textbf{4} \textbf{(501g et al., 2016)} \\ \textbf{2016} \end{array}$ |
| <ul> <li>Tabel 4.4. Parameter Kist samper NASICON (Ma <i>et al.</i>, 2016)</li></ul>   | Tabal 4.4 Degeneration Kini compatibility (Marst al  |
| <ul> <li>Tabel 4.5. Hasil Analisis EDX untuk NASICON dengan kandungan dopant 0%, 5%, 6% Ti (Pratiwi et al., 2019)</li></ul>  | Tabel 4.4. Parameter Kisi sampel NASICON (Ma et al.,   |
| <ul> <li>Tabel 4.5. Hasil Analisis EDX untuk NASICON dengan kandungan dopant 0%, 5%, 6% Ti (Pratiwi et al., 2019)</li></ul>  | 2016)  |
| <ul> <li>kandungan dopant 0%, 5%, 6% Ti (Pratiwi et al., 2019)</li></ul>   | Tabel 4.5. Hasil Analisis EDX untuk NASICON dengan   |
| <ul> <li>2019)</li></ul>   | kandungan <i>dopant</i> 0%, 5%, 6% Ti (Pratiwi <i>et al.</i> ,   |
| <ul> <li>Tabel 4.6. Konduktivitas Ionik NASICON dengan variasi dopant Titanium (Pratiwi et al., 2019)</li></ul>  | 2019)  |
| <ul> <li>dopant Titanium (Pratiwi et al., 2019)</li></ul>  | Tabel 4.6. Konduktivitas Ionik NASICON dengan variasi  |
| <ul> <li>Tabel 4.7. Temperatur <i>sintering</i>, Densitas teoretis, dan analisis unsur WDS dari sampel NASICON (Jolley <i>et al.</i>, 2015)</li></ul>  | dopant Titanium (Pratiwi et al., 2019)   |
| <ul> <li>analisis unsur WDS dari sampel NASICON<br/>(Jolley <i>et al.</i>, 2015)</li></ul>   | Tabel 4.7. Temperatur sintering, Densitas teoretis, dan  |
| <ul> <li>(Jolley <i>et al.</i>, 2015)</li></ul>  | analisis unsur WDS dari sampel NASICON   |
| <ul> <li>Tabel 4.8. Suhu sintering, konduktivitas ionik dan konduktivitas batas butir dan aktivasi energi konduktivitas dari bahan elektrolit NASICON yang didoping dan tidak (Chen <i>et al.</i>, 2018) 105</li> <li>Tabel 4.9. Parameter Kisi Sampel Nasicon dengan Doping</li></ul>   | (Jollev <i>et al.</i> , 2015)  |
| <ul> <li>konduktivitas batas butir dan aktivasi energi konduktivitas dari bahan elektrolit NASICON yang didoping dan tidak (Chen <i>et al.</i>, 2018) 105</li> <li><b>Tabel 4.9.</b> Parameter Kisi Sampel Nasicon dengan Doping</li></ul>   | <b>Tabel 4.8.</b> Suhu sintering, konduktivitas ionik dan  |
| <ul> <li>konduktivitas batas batas bata elektrolit NASICON yang didoping dan tidak (Chen <i>et al.</i>, 2018) 105</li> <li>Tabel 4.9. Parameter Kisi Sampel Nasicon dengan Doping</li></ul>  | konduktivitas batas butir dan aktivasi energi  |
| <ul> <li>Yang didoping dan tidak (Chen <i>et al.</i>, 2018) 105</li> <li>Tabel 4.9. Parameter Kisi Sampel Nasicon dengan Doping</li></ul>  | konduktivitas dari bahan elektrolit NASICON  |
| <ul> <li>Tabel 4.9. Parameter Kisi Sampel Nasicon dengan<br/>Doping</li></ul>  | vong didoping don tidok (Chon et al. 2018) 105   |
| Tabel       4.9.       Parameter       Kist       Samper       Nasicon       dengan         Doping   | Tabel <b>40</b> December Kisi Servel Nacion decem  |
| Tabel       4.10.       Rangkuman       Jenis       Doping       Beserta       Nilai         Konduktivitas       Ion       Tiap       Sampel       111   | <b>Tabel 4.9.</b> Parameter Kisi Sampel Nasicon dengan   |
| Tabel         4.10.         Rangkuman         Jenis         Doping         Beserta         Nilai           Konduktivitas         Ion Tiap         Sampel         111   | Doping   |
| Konduktivitas Ion Tiap Sampel111   | Tabel         4.10.         Rangkuman         Jenis         Doping         Beserta         Nilai   |
|  | Konduktivitas Ion Tiap Sampel  |

### BAB I PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Perkembangan teknologi yang pesat pada era revolusi industri 4.0 berakibat pada naiknya kebutuhan energi yang tinggi. Kebutuhan energi bersifat portable menjadi salah satu komoditi yang penting dan banyak digunakan. Salah satu bentuk penyimpan energi yang bersifat portable dan banyak digunakan adalah baterai dengan jenis *rechargeable batteries* (Sumaletha *et al.* 2019). Penggunaan *Litium Ion rechargeable Batteries* secara luas sebagai alat penyimpanan salah satunya karena memiliki densitas energi dan energi spesifik yang tinggi dibandingkan dengan jenis alat penyimpan energi yang lainnya (Todd *et al.* 2011; George E. Blomgren, 2017).

Namun semakin banyaknya permintaan mengenai baterai litium tersebut membuat kebutuhan akan unsur litium juga meningkat. Hal tersebut akan berakibat kepada biaya untuk mendapatkan litium naik secara signifikan karena litium merupakan salah satu unsur yang tidak berlimpah di alam. Menurut Jang-Yeon Hwang et al. (2017) konsumsi litium pada tahun 2008 sebanyak 21280 ton, sedangkan saat ini penambangan secara berkelanjutan unsur litium hanya sampai untuk masa 65 tahun dengan pertumbuhan per tahun sebasar 5%, oleh sebab itu penggunaan litium secara massif akan terkendala dari segi biaya vang dibutuhkan. Perkembangan mengenai baterai natrium telah dimulai sejalan dengan dimulainya penelitian tentang baterai litium pada tahun 1980 (Huilin et al. 2013). Penelitian mengenai baterai natrium mulai mendapatkan perhatian kembali dilihat dari sisi ketersediaan unsur natrium yang melimpah di alam dan juga sifat vang hampir sama dengan litium sehingga dapat digunakan sebagai bahan baterai dengan kapasitas yang besar. Namun penelitian mengenai kesiapan baterai natrium masih terus bergulir dan salah satu penelitian tersebut pada komponen elektrolit (Dipan et al. 2015). Secara konvensional baterai ion natrium memiliki 2



komponen yang hampir sama dengan baterai ion litium dimana menggunakan elektrolit cairan organik. Penggunaan elektrolit cair organik dinilai memiliki keamanan yang rendah. Salah satu permasalahan utama dalam segi keamanan dari penggunaan baterai sekunder berupa baterai ion natrium yaitu dapat menimbulkan ledakan dan kebakaran karena rendahnya temperatur kerja dari jenis elektrolit tersebut (Chunwen Sun *et al.* 2017).

Penelitian tentang baterai terus berkembang karena kebutuhan akan penyimpanan energi yang memiliki keamanan yang baik dari ledakan terus meningkat (George E. Blomgren, 2017). Perkembangan teknologi saat ini mengarah pada penggunaan baterai dengan komponen pembentuknya dalam kondisi solid (Zheng et al. 2018). Khususnya pada penggunaan solid elektrolit karena dinilai dapat meningkatkan performa dari baterai dan keamanan dari baterai. Material oksida logam merupakan material yang dapat digunakan sebagai material solid elektrolit karena ketahanan pada temperatur kerja yang tinggi. Tipe elektrolit padat adalah NASICON yang digunakan sering tipe dengan menggunakan ion natrium sebagai pembawa muatan menggantikan ion litium. Salah satu jenis tipe NASICON yang terkenal vaitu struktur  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$  ( $0 \le x \le 3$ ) mempunyai kelebihan yaitu struktur kristal yang stabil dimana memiliki nilai konduktivitas yang bagus dengan nilai 0,4 mS/cm yang dimana nilai tersebut melebihi kriteria elektrolit padat sebesar 0.1 mS/cm (Balachandran et al. 2016; Zheng et al, 2018).

Dalam tipe NASICON dalam penggunaannya sebagai Solid State Electrolyte (SSE), ion Na<sup>+</sup> harus melalui penghalang berupa bottleneck untuk mentrasferkan ion dapat pada saat penggunaannya dalam baterai. Ukuran bottleneck secara langsung terkait dengan migration energi barrier, dan dengan demikian mempengaruhi konduktivitas ionik. Oleh karena itu, metode umum untuk meningkatkan konduktivitas ioniknya adalah memperbesar ukuran bottleneck dengan memperkenalkan substituen yang tepat sebagai doping terhadap struktur NASICON. Secara umum doping dilakukan dengan mengganti salah satu penyusun kristal dengan



## LAPORAN TUGAS AKHIR TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI

substituen tertentu. Dalam struktur kristal NASICON terdapat beberapa penyusun kristal yang dapat di substitusi, salah satunya yang umum adalah dengan mengganti atom zirkonium dalam kisi kristal NASICON. Pemilihan unsur-unsur doping harus melihat sifat dan karakteristik dari zirkonium. Salah satu sifat yang harus dimiliki substituen zirkonium yaitu memiliki jari-jari ionik dengan ukuran 0,72 Å (Ma et al, 2016) dan memiliki kemampuan untuk dapat berikatan secara oktahedral dalam kisi kristal (Lu et al, 2016)

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dipaparkan diatas, dalam *paper review* ini akan di pelajari mengenai pengaruh penambahan jenis unsur doping yaitu cerium, magnesium, skandium, titanium, dan ytrium terhadap morfologi dan konduktivitas ion dari solid elektrolit dengan jenis NASICON dengan struktur Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> sebagai bahan elektrolit baterai berbasis natrium ion.

### 1.2. Perumusan Masalah

Rumusan masalah pada paper review ini yaitu :

- 1. Bagaimana pengaruh penambahan doping terhadap struktur material *solid electrolyte* Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>?
- 2. Bagaimana pengaruh penambahan doping terhadap konduktivitas ion material *solid electrolyte* Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>?

## 1.3. Batasan Masalah

Beberapa batasan masalah yang ditetapkan pada *paper review* ini bertujuan agar pengerjaan review yang dilakukan tidak melebar. Adapun batasan masalah yang dimaksud yaitu sebagai berikut :

- 1. Metode sintesis yang digunakan adalah solid state reaction.
- 2. Review ini tidak membahas mengenai bahan prekursor.
- 3. Parameter pengujian dianggap sama.
- 4. Parameter sintesis berupa temperatur dianggap memiliki efek yang sama.



## **1.4. Tujuan Paper Review**

4

Adapun tujuan dari paper review ini yaitu :

- 1. Menganalisis pengaruh penambahan doping terhadap struktur material *solid electrolyte* Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>.
- 2. Menganalisis pengaruh penambahan doping terhadap konduktivitas ion material *solid electrolyte* Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>.

# 1.5. Manfaat Paper Review

Manfaat dari *paper review* ini yaitu dapat menjadi rujukan untuk penelitian selajutnya mengenai elektrolit dengan fasa solid berbasis natrium sebagai bahan elektrolit baterai Natrium Ion dengan penambahan beberapa jenis doping. Penelitian ini juga dapat menjadi referensi untuk pembuatan baterai dengan basis unsur natrium yang dapat digunakan sebagai penyimpan energi untuk barang-barang elektronik.

### BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. Baterai

Energi listrik menjadi hal yang penting bagi kehidupan manusia sejak periodesasi industri awal sampai sekarang. Penggunaan energi dewasa ini juga semakin maju dan semakin dinamis dengan ditandai penggunaan energi yang bersifat portable dan mobile untuk memenuhi kebutuhan energi. Penyimpanan energi yang sesuai dengan kebutuhan tersebut semakin naik permintaannya. Salah satu jenis penyimpanan energi yang diketahui yaitu baterai. Baterai merupakan sebuah alat yang digunakan untuk mengubah energi kimia yang ada di dalam material aktifnya secara langsung menjadi energi listrik dengan menggunakan prinsip elektrokimia berupa reaksi oksidasi-reduksi (redoks). Reaksi redoks tersebut melibatkan perpindahan elektron dari suatu material ke material yang lainnya dalam suatu sirkuit listrik (David, 2001). Reaksi redoks yang terjadi pada baterai harus bereaksi secara spontan dan dalam keadaan normal di tekanan dan temperatur standar. Reaksi semacam itu umumnya melepaskan panas namun pada baterai, reaktan bereaksi dengan cara tertentu sehingga energi panas tersebut akan muncul sebagai energi listrik. Pada prinsipnya, sekitar 80% dari energi kimia akan dilepaskan saat reaksi dan diubah menjadi energi listrik, namun hal tersebut juga dipengaruhi oleh tipe baterai, laju pengosongan, dan sejumlah faktor lainnya (Paul, 2018).

Baterai merupakan jenis alat penyimpanan energi yang menggunakan prinsip sel elektrokimia dalam kerjanya. Baterai terdiri dari beberapa sel elektrokimia yang tersusun baik secara seri maupun paralel untuk menyediakan kapasitas dan voltase yang dibutuhkan. Sel elektrokimia ini merupakan bagian terkecil dari baterai yang terdiri dari beberapa bagian yaitu elektroda, elektrolit, separator, wadah, dan terminal/*current collector* seperti tampak pada gambar 2.1 dibawah.

6



Menurut David (2001) komponen utama penyusun dari baterai yaitu:

- Anoda atau elektroda negatif, yaitu elektroda yang memberikan elektron pada sirkuit listrik luar dan mengalami fenomena reaksi oksidasi pada permukaannya.
- Katoda atau elektoda positif, yaitu elektroda yang menerima elektron dari sirkuit listrik luar dan mengalami fenomena reaksi reduksi pada permukaannya.
- Elektrolit, yaitu media penghantar untuk terjadinya transfer ion yang berada diantara anoda dan katoda.

Perpaduan antara anoda dan katoda dalam baterai akan mempengaruhi dari kemampuan beterai tersebut. Baterai yang diinginkan memiliki berat yang ringan dan voltase yang tinggi.



Gambar 2.1. Komponen sel pada baterai (David, 2001)



Kerja baterai pada umumnya dibagi menjadi 2 proses yaitu :

- Discharge

Kerja sel pada saat discharge dimulai ketika sel dihubungkan dengan beban kerja dari luar. Elektron mengalir dari anoda atau elektroda negatif karena mengalami reaksi oksidasi dan bergerak menuju katoda melalui sirkuit listrik luar dimana elektron akan diterima oleh material katoda dan akan mengakibatkan terjadinya reaksi reduksi (gambar 2.2). Sirkuit listrik dalam akan bereaksi juga melalui elektrolit dimana anion (ion negatif) dan kation (ion positif) akan saling bertukar diantara anoda dan katoda selama proses berlangsung. Proses discharge berhenti ketika semua energi kimia telah habis di konversi menjadi energi listrik.



Gambar 2.2. Proses discharge pada baterai (David, 2001)

- Charge

Kerja sel pada saat charge terjadi pada baterai dengan tipe *rechargeable*, dimana ketika energi akan disimpan dalam



bentuk energi kimia, aliran arus listrik akan bergerak berbalik arah dibandingkan dengan proses *discharge* (gambar 2.3). Proses oksidasi berlangsung tetap pada anoda dan reduksi pada katoda namun muatan akan berubah dimana anoda akan bermuatan positif dan katoda bermuatan negatif. Pada saat charge, baterai akan diisi kembali energinya oleh sumber energi luar.



Gambar 2.3. Proses charge pada baterai (David, 2001)

Struktur dalam baterai khususnya dalam sel elektrokimia, elektroda yaitu anoda dan katoda harus dipisahkan satu sama lain. Hal tersebut dilakukan untuk menghindari adanya arus pendek yang terjadi sehingga dapat menyebabkan baterai rusak. Komponen mencegah hal tersebut terjadi yaitu separator. Separator memiliki fungsi utama yaitu mencegah terjadinya kontak fisik antara anoda dan katoda (Christopher, 2012). Selain mencegah adanya arus pendek, separator juga harus dapat dapat menghantarkan ion dengan mudah. Oleh sebab itu material



separator harus memiliki permeabilitas ion yang bagus untuk mendapatkan konduktivitas ion yang diinginkan (David, 2001).

Baterai dibedakan berdasarkan kemampuan dalam pengisiannya yang kemudian dibagi menjadi 2 kategori yaitu :

1. Baterai Primer

Baterai jenis ini tidak memiliki kemampuan untuk diisi ulang setelah penggunaannya. Material aktif yang berada di baterai primer tidak dapat dikembalikan ke bentuk asalnya ketika telah digunakan. Baterai primer hanya dapat digunakan satu kali. Baterai primer juga dapat disebut sebagai baterai sel kering. Contoh dari baterai primer yaitu baterai merkuri dan baterai alkali.

2. Baterai Sekunder

Baterai jenis ini memiliki kemampuan untuk diisi kembali setelah semua energinya digunakan. Material aktif yang berada di dalam baterai sekunder dapat kembali dengan bantuan energi listrik dari luar sirkuit. Contoh dari baterai sekunder yaitu baterai litium ion dan baterai *lead-acid*.

## 2.2. Baterai Natrium Ion

Sejak pertama kali digunakan secara massal pada tahun 1991, baterai tipe litium ion telah membuat kehidupan manusia semakin berkembang dengan adanya penggunaan alat-alat elektronik baik untuk bidang komunikasi maupun otomotif karena baterai litium memiliki densitas energi yang tinggi, kestabilan yang tinggi dan masa pakai yang tinggi (Yingchun *et al.* 2019). Namun dengan seiring penggunaan alat elektronik yang tinggi maka kebutuhan akan unsur litium semakin tinggi. Hal tersebut tidak didukung oleh jumlah dari unsur litium di bumi dan masalah keamanan dalam penggunaan baterai litium (jinzhi *et al.* 2016). Natrium, merupakan unsur yang memiliki golongan yang sama dengan litium menunjukkan sifat dan karakteristik yang hampir sama dengan litium. Dibandingkan dengan litium, natrium banyak terdapat di alam, ramah lingkungan, dan secara komersil telah di gunakan di dunia. Oleh sebab itu Natrium Ion Batteries (NIB) menjadi salah



satu kandidat baterai pengganti dari litium ion batteries (LIB) yang dapat digunakan secara luas. Berdasarkan hasil penelitian diketahui bahwa nilai tegangan dari Natrium Ion Batteries (NIB) memiliki nilai 0.2 volt lebih rendah dari litium ion batteries (LIB) dan untuk nilai energi spesifik secara teoritis yaitu 279 Wh kg-1 and 231 Wh kg-1 untuk litium ion batteries (LIB) dan Natrium Ion Batteries (NIB) (Ali et al. 2018). Nilai tersebut di dapatkan dari karakteristik logam Litium dan Natrium murni (Yingchun et al. 2019). Perbedaan nilai energi spesifik dipengaruhi oleh beberapa faktor. Ion Na<sup>+</sup> (1.02 Å) memiliki radius ion yang lebih besar dibandingkan dengan ion Li<sup>+</sup> (0,76 Å), yang memiliki efek terhadap stabilitas fasa, sifat transpor, pembentukan antarmuka di baterai. Natrium juga memiliki berat atom yang lebih berat dibandingkan dengan litium dengan nilai yaitu 23 g mol<sup>-1</sup> dibanding 6,9 g mol<sup>-1</sup> namun memiliki nilai elektroda standar yang lebih rendah dari litium (-2.71 V vs. SHE dibandingkan dengan -3.02 V vs. SHE untuk litium), hal tersebut akan berpengaruh pada nilai densitas energi yang selalu lebih rendah dari litium (Jang-Yeon et al. 2017).

Prinsip kerja dari baterai natrium ion sama halnya dengan baterai litium ion yaitu energi dihasilkan dan diubah dari energi kimia menjadi energi listrik. Cara kerja baterai natrium (gambar 2.4) yaitu ion natrium sebagai pembawa muatan akan bergerak bolak balik diantara elektroda dalam medium elektrolit *aqueous* maupun *non-aqueous*. Pada saat proses *discharge*, elektron akan bergerak dari elektroda negatif (anoda) menuju elektoda positif (katoda) karena perbedaan potensial antara kedua elektroda melalui sirkuit eksternal dan memberikan energi. Sejalan dengan hal itu ion natrium akan bergerak dari anoda menuju katoda melalui elektrolit. Sedangkan pada saat proses *charge*, aliran elektron akan bergerak dari katoda menuju ke anoda dan Ion natrium akan bergenak dari katoda menuju anoda dengan bantuan dari pembangkit daya sehingga energi listrik dapat disimpan dalam bentuk energi kimia (Dipan *et al.* 2015).



Reaksi yang terjadi pada baterai natrium ion hampir sama dengan reaksi yang terjadi pada baterai litium ion. Oleh sebab itu mekanisme dari reaksi untuk saat ini masih mengikuti dari perkembangan baterai litium ion (Dipan *et al.* 2015).



Gambar 2.4. Cara kerja baterai natrium (Dipan et al. 2015)

Mekanisme reaksi dari baterai litium ion tersebut juga dapat digunakan dalam baterai natrium ion. Mekanisme reaksi yang tejadi dalam sel juga dipengaruhi oleh material dan struktur material yang digunakan. Salah satu pembeda reaksi antara baterai litium dan natrium ion yaitu dari penggunaan material anoda. Dalam baterai litium ion, material anoda yang umum digunakan yaitu karbon berupa grafit. Material tersebut dapat dengan mudah untuk ion litium melepaskan diri dari anoda untuk terjadi reaksi diatas. Sedangkan untuk baterai natrium ion, anoda dengan jenis karbon berupa grafit tidak dapat meloloskan ion natrium menuju elektrolit untuk bereaksi. Hal inilah yang menghambat kerja dari natrium ion. Penelitian mengenai material anoda untuk dapat memperbanyak ion natrium dalam larutan menjadi penting agar dapat meningkatkan performa dari baterai natrium ion (Dipan *et al.* 2015; Wang *et al.* 2012).

Mekanisme reaksi yang terdapat dalam baterai natrium ion diajukan melalui penelitian oleh Plashnitsa *et al.* (2010) yang diperlihatkan pada persamaan 2.1 sampai 2.3 dengan mensintesis



material untuk katoda dan anoda dari jenis NASICON dengan basis unsur vanadium. Reaksi yang terjadi dalam kedua elektroda sebagai berikut:

 $\begin{array}{l} \mbox{Setengah reaksi pada katoda:} \\ A_{3}V_{2}^{3+}(PO_{4})_{3} \leftrightarrow A_{3-x}V_{2-x}^{3+}V_{x}^{4+}(PO_{4})_{3} + xA^{+} + xe^{-} \mbox{$(2.1)$} \\ \mbox{Setengah reaksi pada anoda} & : \\ A_{3}V_{2}^{3+}(PO_{4})_{3} + xA^{+} + xe^{-} \leftrightarrow A_{3} + xV_{2-x}^{3+}V_{x}^{2+}(PO_{4})_{3} \mbox{$(2.2)$} \\ \mbox{Reaksi sel sempurna} & : \\ A_{3}V_{2}^{3+}(PO_{4})_{3} \leftrightarrow A_{3+x}V_{2-x}^{3+}V_{x}^{2+}(PO_{4})_{3} + A_{3-x}V_{2-x}^{3+}V_{x}^{4+}(PO_{4})_{3} \mbox{$(2.3)$} \end{array}$ 

Dimana A adalah unsur natrium. Mekanisme reaksi lain juga diajukan oleh Qiu *et al.* (2019) yaitu dengan membuat material elektroda dari jenis NASICON. Elektroda positif atau katoda yaitu Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (pers. 2.4) dan elektroda negatif atau anoda yaitu Na<sub>2</sub>Mn[Fe(CN)<sub>6</sub>] (pers 2.5). Reaksi total (pers. 2.6) yang dihasilkan dalam sel baterai tersebut adalah sebagai berikut:

Setengah reaksi pada katoda:

 $Na_2Mn[Fe^{2+}(CN)_6] \leftrightarrow NaMn[Fe^{3+}(CN)_6] + Na^+ + e^-$ (2.4) Setengah reaksi pada anoda

$$Na_{3}Fe_{2}^{3+}(PO_{4})_{3} + Na^{+} + e^{-} \leftrightarrow Na_{4}Fe^{2+}Fe^{3+}(PO_{4})_{3}$$

$$Reaksi sel sempurna : \qquad (2.5)$$

 $Na_2Mn[Fe(CN)_6] + Na_3Fe_2(PO_4)_3 \leftrightarrow NaMn[Fe(CN)_6] +$ (2.6)  $Na_4Fe_2(PO_4)_3$ 

### 2.3. Elektrolit

Elektrolit adalah salah satu komponen dari sel baterai yang berada diantara elektroda dengan fungsi sebagai medium berjalannya ion pembawa muatan saat sel sedang dalam proses *discharge* atau *charge*. Pada umumnya elektrolit harus memiliki beberapa asifat yang dapat meningkatkan performa baterai yaitu memiliki konduktivitas ion yang baik namun boleh terlalu baik dalam konduktivitas elektronik, dikarenakan hal tersebut dapat


menyebabkan terjadinya arus pendek di dalam sel. Performa lain yaitu tidak rekatif terhadap material elektroda dan perubahan yang tidak terlalu signifikan dengan meningkatnya temperatur, mudah dalam pemrosesan, dan memiliki biaya yang murah. Elektrolit pada umumnya berasal dari larutan garam (David, 2001).

Elektrolit untuk baterai ion natrium masih mengikuti teknologi dari baterai ion litium karena persamaan karakteristik dari kedua jenis baterai tersebut. Elektrolit juga salah satu komponen yang menentukan kualitas baterai, sama penting seperti Elektrolit akan memilih elektroda. membentuk lapisan perlindungan di kedua elektroda baik anoda maupun katoda, lapisan tersebut adalah lapisan permukaan (surface layer) dan elektrolit solid interface (Jang-yeon et al. 2017). Untuk baterai ion natrium, penelitian secara sistematik mengenai elektrolit relatif jarang dilakukan. Oleh sebab itu penelitian mengenai elektrolit mengikuti syarat awal dari elektrolit yaitu harus memiliki nilai konduktivitas ion yang baik. Parameter tersebut sangat dipengaruhi oleh konsentrasi ion pembawa muatan, mobilitas ion, dan kelarutan ion dalam larutan garam (Dipan et al. 2015).

#### 2.3.1. Elektrolit Non-aqueous

Elektrolit ini terdiri dari garam natrium yang terlarut dalam pelarut organik. Hampir semua jenis elektrolit ini berbasis pada pelarut karbonat seperti etilen karbonat dan propilen karbonat karena pelarut karbonat memiliki konstanta dielektrik yang tinggi, jangkauan elektrokimia yang lebar, dan penguapan yang rendah. Garam natrium yang diteliti yaitu natrium bis (trifluorometana) sulfonimida (NaTFSI), natrium triflat (NaOTf), natrium perklorat (NaClO<sub>4</sub>), dan natrium heksafluorofosfat (NaPF<sub>6</sub>), dimana dua yang terakhir adalah yang optimal. Seperti yang diharapkan dari pelarut karbonat, stabilitas oksidatifnya baik, dan kompatibilitas dengan elektroda positif tidak menjadi perhatian utama. Ini diilustrasikan dalam kasus NaCrO<sub>2</sub>, di mana efisiensi Coulombic lebih besar dari 99,70% diukur setelah 50 siklus dalam sel simetris (Na<sub>rich</sub>CrO<sub>2</sub> / Na<sub>poor</sub>CrO<sub>2</sub>) dengan NaTFSI atau NaPF<sub>6</sub> di semua



kombinasi PC dan dietil karbonat (DEC) yang diuji (Hatchard *et al.* 2014).

## 2.3.2. Ionic Liquids

Untuk meningkatkan keamanan baterai salah satu cara yaitu dengan menurunkan volalitas dan *flammability* dari elektrolit cairan organik. Dalam hal tersebut, cairan organik atau *ionic liquids* (ILs) dapat solusi untuk masalah tersebut. Namun, ILS biasanya membutuhkan suhu operasi yang lebih tinggi daripada elektrolit cair karena viskositasnya yang tinggi, dan titik lebur yang seringkali hanya sedikit di atas suhu kamar. Satu-satunya laporan penggunaan elektrolit ILs oleh Fukunaga *et al.* (2014) dengan bahan anoda praktis seperti karbon menunjukkan kompatibilitas yang baik dengan elektrolit NaTFSI yang di doping dengan N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide (NaFSI-C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>pyrFSI) pada temperatur 90°C.

## 2.3.3. Elektrolit Solid

Selain jenis elektrolit yang telah di sebutkan diatas, terdapat satu jenis elektrolit yaitu solid state electrolyte atau elektrolit padat. Elektrolit pada berbeda dengan elektrolit lain dari segi fasanya. Kebanyakan elektrolit berfasa cair sedangkan solid state *electrolyte* berfasa padatan. Elektrolit padat merupakan salah satu solusi untuk penggunaan elektrolit yang mudah terbakar karena elektrolit padat stabil dalam temperatur tinggi (Zheng et al. 2018). Hal itu disebabkan oleh struktur elektrolit padat yang terbuat dari unsur anorganik yang tersusun di dalam kristal keramik. Struktur kristal pada elektrolit pada terbagi menjadi beberapa jenis yaitu NASICON,  $\beta$ -Alumina, sulfide-based, dan complex hydride electrolyte (Yong et al. 2018). Salah satu jenis elektrolit padat yang mendapat banyak sorotan yaitu  $Na_{1+x}Zr_3P_{3-x}Si_xO_{12}$  ( $0 \le x \le 3$ ) yang pertama kali di temukan oleh Hong dan Goodenough. Jenis elektrolit tersebut memiliki konduktivitas ion sebesar 6 x 10<sup>-4</sup> S cm<sup>-</sup> <sup>1</sup> pada temperatur kamar. Memahami mekanisme transportasi akan sangat membantu dalam merancang SSE dengan konduktivitas



ionik tinggi. Nomor transferensi ionik mencerminkan muatan efektif yang dibawa oleh ion Na<sup>+</sup> dalam elektrolit. Dalam kristal anorganik, transpor ion biasanya tergantung pada jumlah ion Na<sup>+</sup> bergerak per satuan volume dan cacat struktural. Vacancies (ion hilang) dan ion insterstisi merpakan cacat struktural yang umum pada kristal. Cacat tersebut diproduksi akibat adanya substitusi unsur ke dalam struktur kristal. Difusi ion berdasarkan cacat Schottky dan Frenkel dapat terjadi melalui lompatan acak antara posisi yang kosong, lompatan interstitial secara langsung, atau pertukaran interstitial-substitusi (Yong et al. 2018). Dengan berhasilnya sintesis elektrolit padat oleh beberapa peneliti akan membawa era baru pada sistem penyimpanan energi khususnya tipe natrium ion. Semua baterai solid-state dengan kualifikasi keamanan tinggi harus dikembangkan sebagai baterai generasi berikutnya untuk mewujudkan ketahanan energi dan solusi lowcarbon energi dalam waktu dekat (Huilin et al. 2013).

#### 2.4. NASICON (Natrium Super Ionic Conductor)

Nama NASICON merupakan kepanjangan dari Natrium (Na) Super (S) Ionic (I) Conductor (CON) atau konduktor super ion natrium. NASICON merupakan jenis elektrolit padat yang memiliki formula Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub> ( $0 \le x \le 3$ ) dan ditemukan pertama kali oleh Hong dan Goodenough tahun 1976 yang bertujuan untuk menjawab kelemahan dari β-Alumina yang hanya dapat menghantarkan ion natrium pada bidang konduktif dua dimensi (Anantharamulu et al. 2011). NASICON merupakan salah satu elektrolit padat berbasis senyawa oksida yang memiliki potensi besar digunakan dalam skala yang besar. Hal tersebut terletak pada struktur NASICON yang mempunyai formula umum yaitu AMP<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, dimana A dapat ditempati oleh kation yang melepas 1 elektron (e.g. Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), 2 elektron (e.g. Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ), 3 elektron (e.g.  $Al^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ) dan 4 elektron (e.g. Ge<sup>4+</sup>; Zr<sup>4+</sup>; Hf<sup>4+</sup>); dan M dapat ditempati oleh kation yang melepas 2 elektron (e.g. Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>), 3 elektron (e.g. Al<sup>3+</sup>,



Ga<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>), 4 elektron (e.g. Ti<sup>4+</sup>; Si<sup>4+</sup>; Zr<sup>4+</sup>) dan 5 elektron (e.g. V<sup>5+</sup>; Nb<sup>5+</sup>; Sb<sup>5+</sup>) (Yumei *et al.* 2019).

NASICON memiliki struktur kristal dengan tipe rombohedral yang masuk ke grup R-3c, kecuali pada rentang  $(1,8 \le x \le 2,2)$  yang sedikit menunjukkan distorsi pada struktur yang menyebabkan terjadi pergeseran ke arah struktur monoklinik dengan grup C2/c. struktur rombohedral dipelihatkan pada gambar 2.5 dimana XO<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub> atau SiO<sub>4</sub>) tetrahedron dan MO<sub>6</sub> (ZrO<sub>6</sub>) octahedron saling terhubung satu sama lain dan membentuk kerangka 3D dan sebuah jalan dimana ion natrium akan berjalan melewatinya pada saat difusi ion berlangsung (Zheng et al. 2018). Dalam struktur kristal rombohedral terdapat 2 area yang berbeda tempat ion natrium (Na<sub>1</sub> dan Na<sub>2</sub>). Namun secara kontras terdapat 3 area ion natrium, dikarenakan adanya pemisahan pada area Na2 (Na2 dan Na3) dalam struktur monoklinik (Yong et al. 2018). Goodenough et al (1976) berhasil mensintesa NASICON dengan rumus molekul Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>PSi<sub>2</sub>O<sub>12</sub> memiliki struktur monoklinik vang dan memperlihatkan konduktivitas ion sebesar 2 x 10<sup>-1</sup> S cm<sup>-1</sup> pada temperatur 300°C.





Gambar 2.5. Struktur kristal elektrolit padat nasicon (Naqash *et al.* 2018)

#### 2.5. Metode Solid State Reaction

Metode Solid State Reaction menjadi salah satu metode yang sering digunakan untuk membuat atau mensintesis material anorganik. Dalam penggunaannya di dunia material, metode tersebut cocok digunakan untuk membuat material keramik. Penggunaan metode Solid State Reaction membutuhkan temperatur yang tinggi dimana hal dibutuhkan karena banyak padatan bereaksi pada temperatur tinggi sedangkan pada temperatur rendah tidak dapat bereaksi. Temperatur tinggi juga dibutuhkan untuk mencapai kinetika reaksi yang dibutuhkan guna mencapai produk akhir yang diinginkan. Tempatur rata-rata yang dibutuhkan dalam penggunaan metode ini yaitu antara 900 - 1000 °C. Temperatur untuk reaksi dipilih > 2/3 dari titik leleh reaktan dengan titik leleh terendah. Nukleasi adalah fase yang diinginkan



adalah kunci dari metode ini. Temperatur yang tinggi biasanya menghasilkan produk yang stabil secara termodinamik. Kontrol kinetik dari reaksi itu sulit dan beberapa siklus penggilingansintering (paling tidak dua) mungkin diperlukan untuk mendapatkan struktur mikro yang dapat digunakan. Prosedur dari metode *Solid State Reaction* secara umum terbagi menjadi 6 seperti terlihat pada gambar 2.6 yaitu grinding, decomposition, cooling 1, sintering, cooling 2, dan produk akhir (Sunandana, 2016; Rao et al, 2004).



Gambar 2.6. Prosedur umum metode *solid state reaction* (Rao et al, 2004)

## 2.5.1. Mekanisme reaksi

Mekanisme dari metode Solid State Reaction berfokus pada temperatur. Mekanisme reaksi dijabarkan dengan menggunakan contoh material MgO dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dalam kondisi suhu tinggi tertentu, reaksi dapat berlangsung pada batas kristal kristalit MgO dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan membentuk lapisan produk tipe spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Tahap pertama dari reaksi ini adalah untuk membentuk inti kristalit MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pada kisi kristal reaktan, atau berbatasan dengan reaktan. Reaksi nukleasi tidak mudah karena nuklei berasal dari reaktan yang berbeda dan strukturnya berbeda. Oleh karena itu, nukleasi perlu melalui penataan ulang struktural, termasuk memutuskan ikatan kation-anion dari molekul reaktan, melepaskan, menyebar, dan reposisi ion Mg<sup>2+</sup> dan Al<sup>3+</sup> dalam kisi kristal. Suhu tinggi mendukung semua proses ini dan dengan demikian pembentukan nukleus terjadi. Demikian pula, pertumbuhan nukleus juga cukup sulit. Ion Mg<sup>2+</sup> dan Al<sup>3+</sup> dalam reaktan perlu berdifusi melalui dua batas (Gambar 2.7) untuk tumbuh pada nukleus untuk



mengentalkan lapisan produk. Jelas bahwa langkah pengendalian reaksi adalah difusi ion  $Mg^{2+}$  dan  $Al^{3+}$ , yang disukai oleh peningkatan suhu, dan begitu pula reaksinya (Xu et al, 2017; Sunandana, 2016).



**Gambar 2.7.** Mekanisme reaksi dalam solid state reaction (Xu et al, 2017)

Di sisi lain, laju reaksi menurun dengan penebalan lapisan produk. Reaksi padat yang membentuk tipe spinel lain yaitu NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dimana telah dikonfirmasi bahwa difusi kation Ni<sup>2+</sup> dan Al<sup>3+</sup> dalam lapisan produk adalah langkah pengontrol reaksi.

#### 2.5.2. Faktor yang mempengaruhi solid state reaction

Beberapa aspek penting dalam metode *Solid State Reaction* terbagi menjadi 3 menurut Xu dan Su, 2017 yaitu :

#### 2.5.2.1. Luas Area dan kontak area dari Reaktan

Luas permukaan serta area kontak reaktan dapat ditingkatkan dengan penggilingan dan pengepresan yang



berkepanjangan, atau dengan berbagai rute kimia untuk menyiapkan reaktan partikel halus yang memiliki luas permukaan spesifik tinggi dan aktivitas permukaan tinggi. Metode untuk meningkatkan reaksi padat termasuk membuat kontak yang seragam dengan paletisasi, pengepresan panas, atau membuat prekursor reaktan melalui kopresipitasi atau jenis reaksi lainnya.

## 2.5.2.2. Reaktivitas dari precursor

Ketika prekursor dan produk serupa dalam struktur, nukleasi lebih mudah karena kenyamanan dalam penataan ulang struktural. Misalnya, dalam reaksi di bagian terakhir, ion oksigen dalam MgO dan spinal MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> serupa dalam susunan struktural. Sangat mudah untuk membentuk dan menumbuhkan inti MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> di kisi atau di sekitar batas MgO melalui reaksi topotactic atau epitactic. Selain itu, reaktivitas prekursor juga terkait erat dengan sumber bahan, sejarah persiapan, keadaan materi, dan struktur khususnya. Prekursor umumnya dalam bentuk bubuk polikristalin. Karena kekurangan struktur kristal, reaktivitas pada permukaan bagian yang berbeda dapat berbeda.

# 2.5.2.3. Karakteristik dari produk yang dihasilkan

Menjadi heterogen, reaksi solid-state berkembang terutama pada batas fase. Langkah pengendalian difusi ionik melalui fase ini dipengaruhi oleh banyak faktor yang tidak ditentukan. Oleh karena itu, komposisi dan struktur produk dari jenis reaksi ini biasanya bersifat nonstoikiometrik dan heterogen. Mengambil sistem MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lagi sebagai contoh, kira-kira di bawah ini 1500 °C, produk reaksi adalah larutan padat MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Mg<sub>0.75</sub>Al<sub>2.18</sub>O<sub>4</sub>. Dengan kata lain, produk sturktur spinel pada tahap primer reaksi padat ini memiliki komposisi variabel dengan kisaran tertentu.

## 2.6. Doping

Doping dapat didefinisikan dari beberapa kacamata ilmu pengetahuan material, pertama dari sisi keilmuan tentang material doping semikonduktor dimana merupakan sebuah proses

#### Institut Teknologi Sepuluh Nor

## LAPORAN TUGAS AKHIR TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI

pemasukan sebuah atom pengotor ke dalam sebuah struktur kristal semikonduktor sehingga didapatkan ketidakseimbangan muatan di dalam kristal semikonduktor. Kedua dari ilmu bahan logam dimana doping dapat diartikan sebagai sebuah proses untuk menjadikan *defect* atau kecacatan dalam sebuah struktur kristal sehingga dapat meningkatkan beberapa sifat atau karakteristik material tertentu.

Atom pengotor dapat membentuk larutan padat dalam bahan keramik seperti halnya logam. Larutan padat dengan tipe subtitusi dan interstitial umum dihasilkan dengan adanya atom pengotor tersebut. Untuk tipe interstisi, jari-jari ion dari pengotor harus relatif kecil dibandingkan dengan anion. Untuk tipe substitusi, karena terdapat anion dan kation dalam strukturnya maka atom pengotor tersebut akan menggantikan atom penyusun dari kristal yang memiliki kesamaan ukuran maupun karakteristik: Jika atom kemungkinan pengotor membentuk kation, besar akan menggantikan kation dalam kristal. Sebagai contoh, dalam natrium klorida, ion pengotor Ca2+ dan O2- kemungkinan besar akan menggantikan masing-masing ion Na dan Cl. Untuk mencapai kelarutan padatan yang cukup besar dari penggantian atom-atom pengotor, ukuran dan muatan ion harus hampir sama dengan ionion tuan rumah. Untuk ion pengotor yang memiliki muatan berbeda dari ion host yang digantikannya, kristal harus mengkompensasi perbedaan muatan ini sehingga elektroneutralitas dipertahankan dengan padatan. Salah satu cara ini dicapai adalah dengan pembentukan cacat kisi berupa vacancies atau interstitials (Callister, 2014).

## 2.6.1. Doping Substitusi

Atom dapat masuk ke dalam struktur kristal atau dalam kata lain adalah doping dengan tipe substitusi. Tipe substitusi bekerja dengan mekanisme atom yang akan dimasukkan ke dalam struktur kristal akan menggantikan dari elemen yang ada di dalam kristal tersebut. Syarat yang harus dipenuhi oleh unsur yang akan di doping dengan tipe ini yaitu memiliki ukuran atom yang mendekati ukuran elemen atom di dalam struktur kristal yang ada. Gambar 2.8



memperlihatkan keadaan atom setelah di doping ke dalam material dimana terdapat 2 keadaan dimana atom hampir menyamai unsun yang akan diganti dan bertempat di antara atom penyusun kristal dan atom yang secara keseluruhan menggantikan dari atom penyusun kristal (Callister, 2014).

## 2.6.2. Doping Interstisi

Tipe lain dari doping unsur yaitu tipe interstisi. Tipe interstisi bekerja dengan mekanisme yaitu atom yang akan dimasukkan ke dalam struktur kristal akan berada di antara ruangan yang tersedia antar atom. Gambar 2.8 menunjukkan bahwa atom interstisi tidak menggantikan atom penyusun kristal seperti tipe substitusi. Syarat utama dari atom yang akan menggunakan tipe ini yaitu memiliki ukuran atom yang lebih kecil dari atom penyusun kristal.



Gambar 2.8. Representasi doping interstisi dan substitusi ke dalam struktur kristal (Callister, 2014)



## 2.7. Konduktivitas Ion

Menurut teori kisi klasik (Born), kebanyakan kristal anorganik terdiri dari ion yang disatukan oleh gaya elektrostatik. Setiap ion menempati titik kisi dari pola biasa. Dalam konsepsi kisi kristal ideal ini tidak ada transportasi ion. Untuk menjelaskan konduktivitas ionik yang diamati dalam kristal ionik, teori sebelumnya mengasumsikan bahwa beberapa ion bebas terjadi dalam kisi tanpa memberikan deskripsi terperinci tentang mekanisme transportasi ionik dalam kristal (Haven, 1950).

Ketika benda padat ditempatkan dalam sirkuit listrik yang mempertahankan tegangan melaluinya, gaya diberikan pada partikel bermuatan dalam benda padat dan mereka cenderung mengatur ulang dirinya sendiri, yaitu, cacat anion dan kation bergerak sehingga membiarkan arus mengalir dalam sirkuit eksternal. Dalam logam dan semikonduktor pada dasarnya semua arus dilakukan oleh elektron. Namun, dalam padatan ionik pada suhu tinggi ion lebih mobile daripada elektron yang terikat erat. Jadi listrik dilakukan melalui padatan dengan difusi ion (Paul, 2016). Kondutivitas ion padatan merupakan sifat dari elektrolit dalam menghantarkan ion di dalam kristal padatan. Konduktivitas ion padatan menggunakan mekanisme difusi dari struktur kristal padatan.

## 2.8. Scanning Elektron Microscopy (SEM)

SEM merupakan instrument pengujian yang banyak digunakan untuk mengobservasi permukaan dari suatu material tertentu. Sampel di dalam SEM ditembak menggunakan elektron berenergi tinggi, dan keluaran dari sampel berupa elektron ataupun sinar x akan di tangkap dan di analisis. Elektron dan sinar x hasil tumbukan antara elektron energi tinggi dengan sampel akan memberikan informasi mengenai topografi, morfologi, komposisi, arah butir, dan informasi kristal dari sampel yang di uji. Morfologi mengindikasikan mengenai bentuk dan ukuran dari sampel, sedangkan topografi mengindikasikan mengenai keadaan dari sampel tersebut dapat berupa kekasaran dan kehalusan. Komposisi



dari sampel diindikasikan dari komponen yang ada di dalam sampel tersebut. informasi kristal dari pengujian SEM mengindikasikan bagaimana atom dari tiap komponen membentuk sampel tersebut. perbesaran yang dapat dicapai oleh alat SEM adalah sampai 300.000 kali dengan resolusi 1 nanometer (Akhtar *et al.* 2018).

Prinsip dari mikroskop elektron yaitu menembakkan elektron dengan energi tinggi ke material yang berada di wadah tertentu kemudian hasil dari tumbukan akan dianalisa. Susunan dari mikroskop elektron diperlihatkan di gambar 2.9. dari atas terdapat tembakan elektron, lensa kondensor, lensa objektif, dan tempat sampel. Alat untuk menganalisa hasil tumbukan yaitu *secondary elektron detector, backscattered elektron detectors*, dan EDS *detector*.



**Gambar 2.9.** Gambaran bagian-bagian SEM (Suryanarayana, 2017)

Instrumen SEM didasarkan pada prinsip bahwa elektron primer dilepaskan dari sumber menyediakan energi untuk elektron atom dari spesimen yang kemudian dapat melepaskan sebagai



elektron sekunder (SES) dan gambar dapat dibentuk dengan mengumpulkan elektron sekunder dari setiap titik dari spesimen, persyaratan dasar untuk SEM untuk beroperasi di bawah vakum untuk menghindari interaksi elektron dengan molekul gas untuk mendapatkan resolusi tinggi. Selain itu, elektron primer yang dihasilkan dan dipancarkan dari senapan elektron dipercepat dengan memanaskan atau menerapkan energi tinggi dalam kisaran 1-40 keV (Akhtar et al. 2018). Setelah berkas elektron utama mengenai permukaan sampel, ia akan berinteraksi dengan area dekat permukaan sampel ke kedalaman tertentu dengan berbagai cara (Goldstein et al. 1975). Hamburan elektron dan volume interaksi tergantung pada nomor atom, konsentrasi atom dari sampel yang dianalisis dan energi elektron yang masuk (percepatan tegangan). Meningkatkan energi elektron (akselerasi tegangan) akan meningkatkan volume interaksi dan proses hamburan, dan jika konsentrasi atom dan jumlah atom elemen tinggi, maka volume interaksi dan hamburan akan rendah. Demikian pula, sudut datangnya berkas elektron juga memainkan peran penting dalam volume interaksi dan proses hamburan. Jadi sudut datangnya berkas elektron, nomor atom bahan yang diteliti dan tegangan percepatan adalah faktor utama untuk volume di dalam spesimen tempat interaksi terjadi.

Bahan-bahan yang memiliki nomor atom lebih tinggi menyerap atau menghentikan lebih banyak elektron dan karenanya akan menghasilkan volume interaksi yang lebih kecil (Goldstein *et al.* 1992). Dua elektron yang secara rutin digunakan untuk pembuatan gambar sampel adalah elektron *backscattered* dan sekunder (Suryanarayana, C, 2018). Namun, elektron sekunder dianggap sebagai elektron yang paling penting, menunjukkan sampel morfologi dan topografi, sedangkan elektron backscattered digunakan untuk menunjukkan perbedaan dalam komposisi sampel multifase (yaitu untuk pertimbangan fase cepat). Demikian pula, sinar-X dihasilkan oleh dampak yang tidak fleksibel dari elektron kejadian dengan elektron yang tersedia dalam orbital atom sampel. Setelah ini, elektron tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi;



ketika kembali ke tingkat energi yang lebih rendah, ia memancarkan sinar-X, memiliki panjang gelombang yang ditentukan, tergantung pada perbedaan tingkat energi berbagai elemen. Dengan cara ini setiap elemen menghasilkan sinar-X karakteristik setelah menimpa berkas elektron. SEM tidak merusak, karena generasi sinar-X tidak menyebabkan hilangnya volume spesimen; oleh karena itu, sampel uji dapat berulang kali digunakan (Akhtar *et al.* 2018).

## 2.9. X-ray Diffraction (XRD)

Metode difraksi sinar-X adalah metode yang paling efektif untuk menentukan struktur kristal bahan. Metode difraksi dapat mengidentifikasi senyawa kimia dari struktur kristalnya, bukan dari komposisi unsur-unsur kimia mereka. Ini berarti bahwa senyawa yang berbeda (atau fase) yang memiliki komposisi yang sama dapat diidentifikasi. Metode difraksi termasuk difraksi sinar-X, difraksi elektron dan difraksi neutron. Metode difraksi sinar-X dapat diklasifikasikan menjadi dua jenis: spektroskopi dan fotografi. Teknik spektroskopi yang dikenal sebagai difraktometri bubuk sinar-X, atau difraktometri sinar-X, adalah metode difraksi yang paling banyak. Metode fotografi digunakan untuk menentukan struktur kristal yang tidak diketahui (Yang Leng, 2008).

*X-ray diffractometry* (XRD), teknik difraksi sinar-X yang paling banyak digunakan dalam karakterisasi bahan, awalnya digunakan untuk memeriksa struktur kristal sampel bubuk; dengan demikian, secara tradisional itu disebut difraktometri bubuk sinar-X. Faktanya, padatan agregat polikristalin selain bubuk biasanya diperiksa dengan teknik ini. Instrumen XRD disebut difraktometer sinar-X. Dalam difraktometer, sinar-X dari panjang gelombang tunggal digunakan untuk memeriksa spesimen polikristalin. Dengan secara terus-menerus mengubah sudut datang dari sinar-X, spektrum intensitas difraksi versus sudut antara sinar datang dan difraksi dicatat. Difraktometri memungkinkan kita untuk mengidentifikasi struktur dan kualitas kristal dengan menganalisis



kemudian membandingkan spektrum dengan database yang berisi lebih dari 60.000 spektrum difraksi zat kristal yang dikenal (Yang Leng, 2008).

Prinsip umum yang digunakan dalam analisa menggunakan *x*ray diffraction yaitu dengan menggunakan teori tentang x-ray, difraksi, hukum bragg (Waseda *et al.* 2011; Myeongkyu Lee, 2016).

## 2.8.1. Sinar X

Sinar-X mengacu pada radiasi elektromagnetik yang memiliki rentang panjang gelombang 10-3 nm hingga 10 nm. Sinar-X, ditemukan oleh W. Röntgen pada tahun 1895, dinamai demikian karena karakteristik mereka tidak diketahui pada waktu itu. Saat ini, sinar-X banyak digunakan untuk menggambarkan bagian dalam objek yang buram secara visual, misalnya, dalam radiografi medis, computed tomography, dan pemindai keamanan. Sinar-X juga dapat mengungkapkan berbagai informasi tentang bahan, termasuk struktur kristal, transisi fase, kualitas kristal, orientasi, dan tekanan internal. Ini dimungkinkan sebagai konsekuensi dari interaksi antara sinar-X dan materi. Sinar-X dengan panjang gelombang di bawah 0,1-0,2 nm disebut sinar-X keras, sedangkan sinar-X dengan panjang gelombang lebih panjang disebut sinar-X lunak. Sinar-X yang digunakan untuk analisis bahan adalah sinar-X yang sulit. Ada dua alasan mengapa sinar-X sangat kuat untuk menganalisis keadaan internal bahan kristal. Pertama, sinar-X yang keras menembus sangat ke dalam semua zat, meskipun kedalaman penetrasi bervariasi dengan zat tersebut. Walaupun logam secara optikal buram, mereka mungkin transparan atau tembus sinar-X yang keras. Kedua, sinar-X memiliki panjang gelombang yang jauh lebih pendek daripada cahaya tampak. Ini memungkinkan untuk menyelidiki struktur kecil yang tidak dapat dilihat di bawah mikroskop biasa (Myeongkyu Lee, 2016).



# 2.8.2. Difraksi

Difraksi mengacu pada berbagai fenomena yang terjadi ketika gelombang menemui rintangan atau celah. Dalam fisika klasik, fenomena difraksi digambarkan sebagai penekukan gelombang di sekitar halangan kecil dan penyebaran gelombang yang melewati celah kecil. Difraksi terjadi pada semua gelombang termasuk gelombang suara, gelombang air, dan gelombang elektromagnetik, seperti cahaya tampak, sinar-X, dan gelombang radio. Diketahui bahwa ketika gelombang cahaya dihadapkan dengan struktur periodik, ia terbagi menjadi beberapa gelombang yang bergerak ke arah yang berbeda. Perilaku ini juga disebut difraksi, di mana struktur periodik memainkan peran kisi difraksi. Efek difraksi menjadi sangat mendalam ketika panjang gelombang sebanding dengan periode kisi. Intensitas sinar-X yang terdifraksi tidak hanya bergantung pada susunan atom tetapi juga spesies atom (Waseda *et al.* 2011; Myeongkyu Lee, 2016).

# 2.8.3. Hukum Bragg

Sinar-X adalah gelombang elektromagnetik, seperti halnya cahaya tampak, tetapi panjang gelombang sinar-X jauh lebih pendek daripada cahaya tampak, hanya dalam urutan 0,1 nm. Metode difraksi sinar-X didasarkan pada fenomena interferensi gelombang. Dua gelombang cahaya dengan panjang gelombang yang sama dan bergerak dalam arah yang sama dapat memperkuat atau membatalkan satu sama lain, tergantung pada perbedaan fasanya. Ketika mereka memiliki perbedaan fase n $\lambda$  (n adalah sebuah integer), disebut 'dalam fase', gangguan konstruktif terjadi. Ketika mereka memiliki perbedaan fase n $\lambda/2$ , yang disebut 'benarbenar keluar dari fase', gangguan yang sepenuhnya merusak terjadi. Insiden sinar-X pada padatan kristal akan terdifraksi oleh bidang kristalografi seperti diilustrasikan dalam Gambar 2.10. Dua gelombang datang dalam fase, balok 1 dan balok 2, dibelokkan oleh dua bidang kristal (A dan B). Gelombang yang dibelokkan



tidak akan berada dalam fase kecuali jika hubungan berikut terpenuhi.  $n\lambda = 2d \sin \theta$ 



Gambar 2.10. Bragg difraksi oleh bidang kristal. Perbedaan jalur antara balok 1 dan 2 adalah SO + OT = 2 PO sin $\theta$  (Leng, 2008)

Persamaan 2.7 adalah hukum dasar difraksi yang disebut Hukum Bragg. Hukum Bragg dapat dengan mudah diperoleh dengan menghitung perbedaan jalur antara dua balok pada Gambar 2.10. Perbedaan lintasan tergantung pada sudut datang  $(\theta)$  dan jarak antara bidang kristal paralel (d). Untuk menjaga agar balok-balok ini dalam fase, perbedaan jalurnya (SQ + QT = 2d sin  $\theta$ ) harus sama dengan satu atau beberapa panjang gelombang sinar-X ( $n\lambda$ ). Kami dapat memperoleh informasi tentang jarak antara bidang atom kristal ketika gangguan konstruktif terdeteksi pada sudut datang dan panjang gelombang sinar datang, berdasarkan Hukum Bragg. Mengetahui jarak bidang kristalografi dengan metode difraksi, kita dapat menentukan struktur kristal bahan (Leng, 2008; Lee, 2016).

#### 2.10. Pengujian Densitas

Densitas dari material NASICON diuji dengan menggunakan prinsip Archimedes. Hukum Archimedes mengenai gaya apung yaitu besarnya gaya apung selalu sama dengan berat cairan yang dipindahkan oleh objek (Raymond, 2004). Pada pengujian dengan

(2.7)



menggunakan prinsip Archimedes terdapat beberapa perbedaan prosedur. Prosedur yang umum dipakai yaitu dengan mencelupkan spesimen yang ingin di hitung densitasnya ke dalam suatu cairan tertenru kemudian setelah spesimen dicelupkan ke dalam cairan, terdapat cairan yang meluap dan akan ditampung di wadah yang lainnya. Cairan yang meluap tersebut akan memiliki volume yang sesuai dengan spesimen uji. Densitas didapatkan dari massa spesimen dibagi dengan volume spesimen yang didapatkan dari luapan cairan. Prosedur lainnya yaitu dengan menggunakan selisih dari massa cairan sebelum dan sesudah sampel dimasukkan ke dalam cairan. Prosedur ini memiliki kelebihan yaitu dapat menggunakan berbagai macam timbangan elektronik modern yang ada di pasaran. Selain itu peraltan uji dari prosedur ini akan lebih efisien tidak memakan banyak tempat. Hal ini senada dengan penelitian oleh Hughes (2005) yang menyatakan bahwa prosedur pengujian densitas dengan menggunakan perbedaan massa cairan sebelum dan setelah sampel dimasukkan ke dalam cairan merupakan cara yang cepat dan memiliki keakuratan tinggi untuk menentukan densitas dari material atau benda yang berukuran kecil.

## 2.11. Electro Impedance Spectroscopy (EIS)

Di antara berbagai teknik pengujian elektrokimia, *electro impedance spectroscopy* (EIS) memegang tempat khusus. Teknik elektrokimia klasik menghadirkan pengukuran arus, muatan listrik atau potensial elektroda sebagai fungsi waktu (yang juga dapat dikaitkan dengan potensi elektroda). Sebaliknya, EIS menyajikan sinyal sebagai fungsi frekuensi pada potensial konstan. Ini sering menimbulkan beberapa masalah dalam memahami apa yang terjadi karena ahli elektrokimia mencoba untuk berpikir dalam hal waktu, bukan frekuensi. Keuntungan menggunakan EIS sangat banyak. Pertama-tama, ia menyediakan banyak informasi berguna yang dapat dianalisis lebih lanjut. Dalam aplikasi praktis voltametri siklik, informasi sederhana tentang arus dan potensial puncak diukur (Lasia, 2014).



EIS menyediakan sejumlah besar informasi, tetapi tidak dapat memberikan semua jawaban secara lengkap. EIS biasanya digunakan untuk mekanisme fine-tuning dan menentukan kinetika proses, resistensi, dan kapasitansi, dan memungkinkan untuk penentuan area permukaan nyata secara in situ (Lvovich, 2012). EIS memiliki banyak aplikasi. Ini digunakan dalam jenis studi berikut:

- 1. Proses antar muka: reaksi redoks pada elektroda, adsorpsi dan elektrosorpsi, kinetika reaksi homogen dalam larutan yang dikombinasikan dengan proses redoks, pemindahan massa paksa
- 2. Efek geometris: transfer massa linier, bola, silinder, elektroda volume terbatas, penentuan ketahanan larutan, elektroda berpori.
- 3. Aplikasi dalam sumber daya (baterai, sel bahan bakar, super kapasitor, membran), korosi, pelapis dan cat, reaksi elektrokatalitik (misalnya, elektrolisis air, evolusi Cl<sub>2</sub>), polimer konduktif, monolayer rakitan, membran biologis, sensor, semikonduktor, dan lain-lain.

Sistem pengukuran impedansi biasanya mengintegrasikan unit pengukuran AC seperti *Frequency response analysis* (FRA), potentiostat, atau galvanostat dengan bandwidth tinggi yang sesuai, dan sel elektrokimia yang terdiri dari dua, tiga, atau empat elektroda dalam kontak dengan yang diselidiki sampel (Gambar 2.11). Antarmuka elektrokimia yang dianalisis terletak antara sampel dan elektroda kerja (WE). Counter-electrode (CE) digunakan untuk memasok arus melalui sel. Di mana ada kebutuhan untuk mengontrol perbedaan potensial di seluruh antarmuka, satu atau dua elektroda referensi (REI dan RE2) dengan potensi konstan dan dapat direproduksi digunakan.





**Gambar 2.11.** Contoh pengaturan pengukuran impedansi dengan penganalisis respons frekuensi dan sel empat elektroda (Lvovich, 2012).

Dalam hal pengukuran EIS, potentiostat tidak hanya bertanggung jawab untuk mempertahankan level potensial DC yang ditentukan tetapi juga untuk menerapkan tegangan AC yang telah ditentukan sebelumnya ke sistem yang dianalisis. Potensi DC dan gangguan AC ditambahkan bersama-sama (V<sub>IN</sub>) dan diterapkan pada sel elektrokimia di counter-elektroda. Perbedaan tegangan antara referensi dan elektroda kerja diukur dan diumpankan kembali ke loop kontrol, yang mengoreksi tegangan V<sub>IN</sub> yang diterapkan pada elektroda-lawan dan arus yang mengalir melalui elektroda kerja hingga perbedaan potensial yang diperlukan antara kerja dan referensi elektroda tercapai. Tegangan yang diukur antara elektroda kerja dan elektroda referensi (V<sub>OUT</sub>) dan arus yang diukur di elektroda kerja (I<sub>OUT</sub>) diperkuat oleh potentiostat dan dimasukkan ke dalam FRA sebagai sinyal tegangan. Penguat tegangan dan arus harus memiliki penolakan mode umum tinggi dan lebar pita lebar. Selain itu, mereka perlu memiliki kemampuan offset untuk menghilangkan komponen DC dari sinyal yang dianalisis. Potentiostat dapat memberikan DC mengkompensasi penolakan serta resistensi solusi (kompensasi IR) jika diperlukan. Penguat penjumlahan digunakan



dengan gain 0,01 untuk sinyal analisis. Penguatan ini diperlukan karena generator digital memiliki rasio signal-to-noise yang rendah pada level yang sangat rendah, dan lebih baik menggunakan sinyal IV yang dikurangi dengan faktor 100 daripada sinyal 0,01 V (Bard *et al.* 2001).

Analisa impedansi merupakan hal yang penting dalam mengetahui pergerakan dari ion, partikel yang terpolarisasi, dan spesi konduktor lain dalam media yang sangat besar dengan pengaruh dari luar berupa medan listrik. Arus listrik dalam material berfasa cairan dan solid berpindah dengan adanya migrasi dan efek pengisian elektron, ion, partikel konduktif, dan dipol. Mekanisme konduksi dari material akan berbeda tergantung dari sistem yang diteliti. Sebagai contoh dalam material solid, media konduksi terdiri dari ionic dan elektronik. Persamaan arus migrasi keseluruhan sering disederhanakan dalam hal ketergantungan liniernya pada medan listrik yang diterapkan. Hukum Ohm dipatuhi karena i = V / R. Jika dalam area sampel yang dibatasi dengan luas permukaan elektroda yang terpapar pada sampel yang dianalisis adalah A, dan ketebalan sampel antara elektroda adalah d, arus yang seragam diangkut antara dua elektroda (pers. 2.8). Resistivitas dari material "bulk" yaitu :

$$R_{BULK} = \rho \frac{d}{A} \tag{2.8}$$

Dimana  $\rho$  [ohm m] adalah resistivitas dari material yang diuji. Sedangkan konduktivitas dari material yang diuji yaitu  $\sigma$  [ohm<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>] yang merupakan kebalikan dari resistivitas. Satuan standar dari  $\sigma$  adalah siemens per meter (Sm/m), yang merupakan timbal balik terhadap ohm, 1 Sm = 1/ohm. Dari penjabaran tersebut dapat diambil sebuah konsep untuk menghitung resistivitas dari "*bulk*" material, R<sub>BULK</sub>, yang diperlihatkan dalam persamaan 2.9 dengan perhitungan konduktivitas yaitu:

$$R_{BULK} = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{A} \tag{2.9}$$

#### BAB II TINJAUAN PUSTAKA



Persamaan ini telah dikembangkan untuk konduksi ionik, tetapi juga dapat diterapkan secara luas untuk jenis konduksi lain oleh spesies bermuatan. Untuk sistem ion yang terdefinisi dengan baik, total konduktivitas media  $\sigma$  dapat dihitung dari konduktansi ion tertentu  $\sigma_i$  dari ion atau spesies lain yang bertanggung jawab untuk konduksi dalam sampel. Nilai R<sub>BULK</sub> di dapatkan dari grafik yang dihasilkan dari pengujian EIS yaitu plot nyquist. Plot nyquist merupakan plot yang dihasilkan oleh hasil pengukuran impedansi (Z) material yang menghasilkan 2 jenis data yaitu impedansi asli (Z<sub>REAL</sub>) dan impedansi imaginative (Z<sub>IM</sub>) (Lvovich, 2012).

Hasil plot Nyquist bermacam-macam tergantung dari material yang diujikan. Plot Nyquist pada sirkuit ideal dapat berupa *semicircle* sempurna, *semicircle* tertekan, dan *multiple loops*. Penelitian oleh Narayanan et al. (2019) tentang solid elektrolit NASICON dengan variasi temperatur sintering, natrium *excess*, dan keterkaitan unsur fosfor terhadap struktur dan konduktivitas ion material NASICON, didapatkan bahwa pada pengujian EIS pada sampel elektrolit didapatkan plot Nyquist yang berbentuk *semicircle*. Selain itu hasil penelitian oleh Afif et al. (2019) tentang pengaruh lelehan LiF terhadap elektrolit Litium Titanium Fosfat (LTP) didapatkan plot Nyquist *semicircle* yang ditampilkan dalam gambar 2.12 dengan diameter lingkaran yang berbeda-beda setalah dilakukan pengujian EIS pada sampel LTP. Plot Nyquist *semicircle* menunjukkan respon impedansi sesuai proses aktivasi energi tunggal atau transfer muatan yang terkontrol (Lvovich, 2012).





**Gambar 2.12.** Kurva nyquist plot dari pengujian eis sampel LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Afif et al., 2019)



(Halaman ini sengaja dikosongkan)

#### BAB III METODOLOGI REVIEW

#### 3.1. Metodologi

Dalam pembuatan paper review ini variabel yang digunakan yaitu berupa pengaruh penambahan bahan doping kepada struktur dan konduktivitas ion dari solid elektrolit NASICON berbasis ion natrium. Terdapat 5 jenis bahan doping yang digunakan yaitu cerium, magnesium, skandium, titanium, dan yttrium. Setiap doping menggunakan referensi berupa jurnal penelitian. Cerium menggunakan 2 jurnal, magnesium menggunakan 2 jurnal, skandium menggunakan 2 jurnal, titanium menggunakan 3 jurnal, dan yttrium menggunakan 3 jurnal. Dalam paper review ini total dari jurnal yang digunakan yaitu adalah 12 jurnal penelitian. Selain 12 jurnal tersebut, digunakan pula sumber jurnal yang lain guna mendukung hipotesis penelitian nantinya. Diagram alir *paper review* bisa dilihat sebagai berikut.

38





Gambar 3.1. Diagram alir pembuatan paper review

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

#### BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1. Hasil Data Sekunder dan Pembahasan 4.1.1. Doping Cerium (Ce)

Penelitian oleh Xie et al. tahun 2016 membahas mengenai pengaruh penambahan unsur cerium sebagai doping terhadap struktur NASICON dengan kandungan cerium sebesar 1% mol dan 5% mol. Sintesis NASICON menggunakan metode solid state reaction. Bahan yang digunakan yaitu natrium karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), silika (SiO<sub>2</sub>), zirkonium oksida (ZrO<sub>2</sub>), ammonium dihydrogen fosfat (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) dan cerium oksida (CeO<sub>2</sub>). Material-material tersebut ditempatkan dalam crucible jar dan dimasukkan bola zirkonia untuk dilakukan proses milling selama 24 jam. Setelah dilakukan milling produk berbentuk slurry akan didapatkan dan kemudian akan dilakukan pengeringan pada temperatur 80°C selama 12 jam dan setelah itu akan dilakukan kalsinasi dengan temperatur 1125°C selama 12 jam dengan laju pemanasan sebesar 2°C/min. Produk kalsinasi kemudian dihaluskan dengan menggunakan ball mill selama 24 jam. Produk yang dihasilkan kemudian dibuat pelet berdiameter 12 mm dengan tekanan sebesar 160 MPa. Pelet disinter dengan temperatur 1175°C selama 12 jam dengan laju pemanasan sebesar 1°C/min. Pengujian yang akan dilakukan untuk mengetahui struktur dari sampel vaitu adalah XRD, EDS, metode Archimedes dan SEM.

Penambahan cerium sebagai bahan doping terlihat menurunkan puncak XRD terkait seperti yang terlihat di gambar 4.1 namun diikuti pula oleh peningkatan di sudut 20 dari ketiga puncak tertinggi. Sampel dengan penambahan doping cerium sebesar 1% mol dan 5% mol memiliki puncak yang sama yaitu di 19.33°, 19.9 °and 30.82°.

40





**Gambar 4.1.** Pola difraksi XRD dari ketiga sampel pada temperatur kamar (Xie *et al.*, 2016)

Intensitas dari zirkonia yang semakin meningkat pada sampel N5 dapat diketahui dari salah satu usulan mekanisme dimana dengan semakin meningkatnya jumlah atau kandungan cerium akan menyebabkan cerium oksida oktahedral (CeO<sub>6</sub>) juga akan semakin banyak terbentuk di struktur NASICON. Dengan ukuran yang lebih besar dari zirkonia, cerium oktahedral akan lebih mudah terbentuk karena nilai energi ionisasi lebih kecil dari zirkonium. Hal tersebut akan mengakibatkan zirkonia oktahedral berada diluar kristal NASICON sehingga dengan kenaikan temperatur dalam sinter akan menyebabkan zirkonia oktahedral akan berubah menjadi zirkonia. selain menyebabkan terjadinya kandungan kenaikan zirkonia dalam struktur NASICON. penambahan cerium juga akan menyebabkan terjadinya kenaikan nilai parameter kisi sel kristal. Dalam tabel 4.1. diberikan data mengenai nilai parameter kisi sel dari hasil pengujian XRD.



| Tabel 4.1. Parameter kisi sampel NASICON (Xie et al., 2016) |        |        |        |
|---|--------|--------|--------|
| Sampel  | a (nm) | b (nm) | c (nm) |
| NO  | 0,893  | 0,893  | 2,283  |
| N1  | 0,898  | 0,898  | 2,302  |
| N5  | 0,913  | 0,913  | 2,145  |

Parameter kisi sel sampel naik dengan penambahan kandungan cerium, kecuali di N5. Hal tersebut terjadi karena adanya distorsi dalam struktur NASICON. Naiknya nilai parameter kisi disebabkan oleh banyaknya kandungan cerium oksida oktahedral di sampel dimana jari-jari dari cerium lebih besar dari zirkonium sehingga ukuran cerium oksida oktahedral lebih besar dibandingkan dengan zirkonia sehingga menyebabkan terjadinya peningkatan parameter sel.

Pengujian EDS dilakukan untuk mengetahui kelarutan dari cerium di dalam NASICON. Dari data EDS pada gambar 4.2 didapatkan hasil bahwa pada penambahan 1% mol cerium ke dalam NASICON hanya sekitar 0,25% mol cerium yang larut dan masuk ke dalam struktur NASICON menggantikan zirkonium. Data EDS sampel N5 pada gambar 4.3. menyatakan penambahan sebesar 5% mol cerium hanya sekitar 0,55% mol yang larut dalam struktur NASICON.





Gambar 4.3. Sampel N5 (Xie *et al.*, 2016).

Analisis morfologi digunakan untuk mengetahui pengaruh dari penambahan cerium terhadap morfologi dari material NASICON. Dari hasil pengujian SEM pada gambar 4.4 diketahui bahwa dengan penambahan cerium sebesar 1% dan 5% mol didapatkan butiran NASICON yang relatif halus dan merata dibandingkan dengan sampel NASICON tanpa doping. Butiran fasa pada sampel NASICON dengan doping memiliki densitas yang lebih tinggi jika dibandingkan tanpa doping. Densitas dari sampel NASICON dengan penambahan doping diteliti dengan menggunakan metode Archimedes dan didapatkan nilai densitas



sampel NASICON dengan nilai sebesar 94% dari nilai densitas secara teoritis (3,27 g/cm<sup>3</sup>).



Gambar 4.4. Gambar SEM dari material NASICON (a) N0, (b) N1, (c) N5 (Xie *et al.*, 2016).

Pengujian konduktivitas ion dari sampel dilakukan dengan menggunakan pengujian EIS atau *electrochemical impedance spectroscopy*. Sebelum dilakukan pengujian EIS sampel akan dipersiapkan terlebih dahulu dengan mengoleskan pasta platinum di kedua sisi dari sampel dengen bentuk pelet. Pasta platinum berperan sebagai elektroda untuk elektrolit solid NASICON. Sampel kemudian akan dipanaskan pada temperatur 800°C selama 2 jam. Beberapa parameter yang digunakan yaitu frekuensi pengujian sebesar 20-6 x 10<sup>5</sup> Hz, dan voltase yang diaplikasikan sebesar 10 mv dengan rentang temperatur pengujian yaitu 25-



350°C. Pengujian dilakukan untuk mendapatkan data konduktivitas ion dari sampel. Hasil pengujian didapatkan bahwa nilai konduktivitas ion total dari sampel N0, N1, dan N5 secara berturut-turut yaitu 5,02 x  $10^{-2}$ ; 4,10 x  $10^{-2}$ ; dan 4,01 x  $10^{-2}$  S/cm pada temperatur 300°C.

Nilai konduktivitas ion dari sampel NASICON ditentukan salah satunya oleh mikrostruktur yang ada di dalam sampel. Perhitungan nilai konduktivitas dapat diketahui dari persamaan 4.1 berupa rumus arhenius berikut:

$$\sigma = \frac{\sigma_o}{T} \bullet \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \tag{4.1}$$

di mana  $\sigma_0$ , T, Ea dan k masing-masing mewakili faktor praeksponensial, temperatur dalam satuan Kelvin, energi aktivasi dan konstanta Boltzmann.



Gambar 4.5. Plot arhenius dari sampel NASICON (Xie *et al.*, 2016).

Gambar 4.5. menunjukkan bahwa tidak terdapat perbedaan yang berarti pada rentang temperatur 25°C sampai 225°C. namun terdapat perbedaan yang dapat dilihat di rentang temperatur antara 225°C sampai 300°C. dari grafik arhenius tersebut dapat diketahui



nilai energi aktivasi dari rumus arhenius. Sampel NASICON tanpa doping menunjukkan nilai energi aktivasi sebesar 12,51 kJ/mol, dimana nilai tersebut menurun secara drastis pada sampel dengan 1% mol cerium sebesar 7.26 kJ/mold dan 5% mol cerium sebesar 8,48 kJ/mol. Penurunan nilai energi aktivasi dari sampel dengan NASICON dengan doping dikarenakan dengan adanya distorsi vang terjadi dalam kerangka struktur kristal dari NASICON. menggantikan Penambahan cerium akan zirkonium dan membentuk cerium oksida oktahedral dengan ukuran yang lebih besar. Hal tersebut akan menyebabkan terjadinya peningkatan parameter sel. Peningkatan parameter akan meningkatkan kemampuan ion natrium sebagai pembawa muatan dalam bergerak di kerangka NASICON sehingga akan menurunkan nilai energi aktivasinya. Selain dari energi aktivasi terdapat faktor lain yang dapat menjelaskan mengenai nilai konduktivitas ion dalam sampel yaitu adalah faktor pra-eksponensial. Faktor pra-eksponensial terutama dipengaruhi oleh struktur mikro atau morfologi.

Mengingat bahwa stabilitas struktur kristal diketahui berkurang sedikit di dekat batas butir, efeknya menjadi besar pada temperatur yang lebih tinggi dikarenakan getaran termal atom yang lebih berat. Dengan kata lain, dimensi butir yang lebih kecil dengan batas butir lebih banyak dapat mengurangi nilai faktor praeksponensial karena ketidakstabilan yang lebih tinggi pada temperatur yang lebih tinggi, sehingga tidak tepat untuk meningkatkan konduktivitas dengan memperoleh dimensi butir yang terlalu kecil. Faktor pra-eksponensial paling rendah pada sampel N1 karena ukuran butirannya yang lebih halus. Menurut hasil percobaan, sampel N1 memiliki Ea terendah dan σ<sub>o</sub> terendah, nilai Ea yang rendah akan memiliki nilai  $\sigma$  yang paling besar dan nilai  $\sigma_0$  terkecil. Jadi fakta bahwa N1 memiliki  $\sigma$  terendah menunjukkan bahwa  $\sigma_0$  lebih penting bagi  $\sigma$  daripada Ea dalam sistem NASICON yang didoping. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa walaupun konduktivitas NASICON yang dipengaruhi oleh  $\sigma_0$  dan Ea, hal tersebut merupakan salah satu yang umum dalam sistem doping NASICON. Hal tersebut menunjukkan



bahwa pengaruh faktor pra-eksponensial  $\sigma_0$  yang berkaitan dengan mikrostruktur material atau morfologi pada konduktivitas *bulk* melebihi pengaruh energi aktivasi Ea yang berkaitan dengan parameter kisi dalam sistem NASICON yang didoping cerium.

Penelitian lain oleh Khakpour tahun 2016 meneliti tentang pengaruh subposisi zirkonium dengan menggunakan unsur cerium, gadolinium, dan iterbium terhadap struktur dan konduktivitas ion dari material NASICON untuk aplikasi solid elektrolit. Dalam paper review ini hanya akan dibahas mengenai pengaruh penambahan cerium terhadap struktur dan konduktivitas ion dari NASICON. Penambahan unsur doping sebesar 0,1 mol. Hasil penelitian tersebut akan diambil data dari penambahan unsur cerium terhadap material NASICON. Metode sintesis yang digunakan yaitu adalah solid state reaction. Bahan yang digunakan yaitu natrium karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), silika (SiO<sub>2</sub>), zirkonium oksida (ZrO<sub>2</sub>), ammonium dihydrogen fosfat (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) dan cerium oksida (CeO<sub>2</sub>). Material tersebut ditempatkan dalam crucible jar dan dimasukkan bola zirkonia dengan pelarut berupa etanol, kemudian dilakukan milling selama 3 jam dengan kecepatan 270 rpm dengan rasio dari berat bola dengan sampel sebesar 10:1. Setelah dilakukan milling produk berbentuk slurry didapatkan dan kemudian dilakukan pengeringan dengan tiga tahap. Tahap pertama pengeringan pada temperatur 200°C dan 400°C selama 4 jam. Setelah pendinginan dan milling selama 3 jam dilakukan pengeringan tahap ketiga pada temperatur 1100°C-1200°C selama 10 jam. Produk yang dihasilkan kemudian dibuat pelet berdiameter 13 mm ketebalan 1-2 mm dalam tekanan sebesar 200 MPa. Pelet akan disinter dengan temperatur 1200°C-1300°C selama 5 jam dengan laju pemanasan sebesar 5°C/min. Pengujian yang akan dilakukan untuk mengetahui struktur dari sampel yaitu adalah XRD, EDS, metode Archimedes dan FESEM.

Pada pengujian XRD nilai tiga puncak tertinggi (gambar 4.6) semua sampel dengan temperatur kalsinasi mencapai 1200°C hampir sama dengan penelitian yang dilakukan oleh Bingxing *et al* (2016) yaitu pada nilai 19.33°, 19.9 °and 30.82°. Kandungan dari



ZrO<sub>2</sub> *free* pada sampel NASICON tanpa doping diketahui dari pola difraksi XRD di sudut 28,2°. Intensitas dari ZrO<sub>2</sub> tersebut secara signifikan turun dengan penanbahan doping cerium. Terlihat pada garis difraksi bahwa pada nilai intesitas 28,2° di penambahan cerium tidak terjadi lonjakan intensitas secara kuat.



**Gambar 4.6.** Pola XRD dari NASICON dengan penambahan doping cerium. nasicon dikalsinasi pada temperatur 1100°C dan 1200°C (khakpour, 2016).

Penelitian lebih lanjut mengenai pengaruh penambahan bahan doping dipelajari juga dalam jurnal ini dimana penambahan terjadi pada rentang 0,1-0,5 mol cerium dengan temperatur kalsinasi sebesar 1200°C untuk semua sampel. Gambar 4.7 menunjukkan hasil pola difraksi XRD dari sampel dengan penambahan cerium menunjukkan jika dengan semakin banyak doping yang digunakan akan menghasilkan banyak fasa sekunder di sampel.





Gambar 4.7. Pola XRD sampel NASICON dengan doping cerium 0,1-0,5 mol (Khakpour, 2016).

Jelas terlihat bahwa dengan penambahan cerium akan meningkatkan pembentukan dari fasa sekunder yaitu  $Na_3Ce(PO)_4$  di dalam sampel. Hal tersebut diketahui dari nilai intensitas fasa tersebut yang semakin naik di nilai 20 sebesar 31,9°. Namun data mengenai parameter sel dari sampel yang dihasilkan tidak dipelajari oleh jurnal tersebut.

Dari gambar 4.7 dapat diketahui bahwa dengan semakin banyaknya jumlah cerium yang ditambahkan akan menyebabkan kenaikan intensitas dari pengotor berupa fasa Na<sub>3</sub>Ce(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dan zirkonia atau ZrO<sub>2</sub> ditandai dengan bentuk segitiga dan bintang. Dengan ukuran jari-jari ion yang lebih besar dari Zr<sup>4+</sup> (0,72 Å), Ce<sup>4+</sup>(0,87 Å) memiliki kelarutan yang rendah dalam NASICON. Dengan kelarutan yang rendah, cerium tidak terdispersi secara merata di sampel. Berdasarkan Khakpour, 2016 batasan jumlah penambahan cerium dalam NASICON ada di nilai 0,1 mol. Diatas nilai tersebut akan menyebabkan adanya pengotor dalam struktur sehingga mempengaruhi struktur kristal.


Pengujian untuk mendapatkan nilai densitas dari material NASICON yang berbentuk pelet menggunakan metode Archimedes. Material NASICON yang akan diuji telah di lakukan proses sintering dengan temperatur yang bervariasi dari rentang 1100°C-1300°C. gambar 4.8 menunjukkan nilai densitas hasil pengujian.



**Gambar 4.8.** Nilai densitas *bulk* dari material nasicon dengan doping dan tanpa doping (Khakpour, 2016)

Diketahui bahwa pada penambahan cerium terdapat efek berupa penambahan nilai densitas disamping dengan semakin naiknya temperatur sintering yang dilakukan. Nilai akhir densitas NASICON dengan doping cerium pada temperatur 1300°C yaitu 2,99 g/cm<sup>3</sup>. Pengujian SEM dilakukan di dua sampel yang berbeda yaitu sampel dengan temperatur sinter 1250°C dan 1300°C. Hasil pengujian SEM dapat dilihat pada gambar 4.9 berikut. Meningkatnya temperatur sinter pada sampel NASICON dengan penurunan doping cerium menunjukkan porositas dan meningkatkan ukuran dari butir. Pertumbuhan butir terlihat dengan sangat jelas dari temperatur 1250°C menuju 1300°C.





**Gambar 4.9.** Gambar hasil pengujian SEM pada sampel NASICON dengan temperatur sintering 1250°C (Kiri) Dan 1300°C (Kanan) (Khakpour, 2016).

Pengujian konduktivitas ion dilakukan dengan menggunakan pengujian EIS atau *electrochemical impedance spectroscopy*. Sebelum dilakukan pengujian EIS sampel akan dipersiapkan terlebih dahulu dengan mengoleskan pasta emas di kedua sisi dari sampel dengan bentuk pelet. Pasta emas berperan sebagai elektroda untuk elektrolit solid NASICON. Sampel kemudian akan dipanaskan pada temperatur 500°C selama 1 jam. Beberapa parameter yang digunakan yaitu frekuensi pengujian sebesar 0,1-10<sup>6</sup> Hz, dan temperatur pengujian yaitu 298-473 K.



 $\begin{array}{l} \mbox{Gambar 4.10 Grafik plot Nyquist Na_{3+x}Zr_{2-x}M_xSi_2PO_{12}, x=0.1, \\ M=Ce^{4+}, \mbox{ pada temperatur kamar (Khakpour, 2016).} \end{array}$ 



Pengukuran EIS digunakan untuk menyelidiki pengaruh struktur mikro, batas butir dan elemen doping pada konduktivitas elektrolit yang disinter. Gambar 4.10 menunjukkan spektrum impedansi Nyquist tipikal yang diukur pada 25°C bahan NASICON yang didoping yang disinter pada temperatur yang berbeda. Frekuensi meningkat dari kanan ke kiri dalam plot Nyquist. Setelah menyesuaikan nilai yang diperoleh dari impedansi untuk bulk (frekuensi tinggi) dan batas butir (frekuensi menengah), nilai resistansi dikonversi menjadi bulk dan konduktivitas batas butir. Pada temperatur kamar, plot nyquist terdiri dari setengah lingkaran yang agak cacat di daerah frekuensi menengah dan garis lurus miring di daerah frekuensi rendah. Hanya busur batas butir yang dapat dilihat dan kontribusi massal dapat diperkirakan dari perpotongan frekuensi tinggi pada busur batas butir. Ekor pada rentang frekuensi rendah menunjukkan efek pemblokiran ion dari elektroda yang menyatakan bahwa konduktivitas utamanya adalah ionik.

Sampel NASICON dengan doping cerium dengan kenaikan temperatur sintering akan mengakibatkan kenaikan nilai konduktivitas batas butir dari sampel. Hal tersebut merupakan akibat dari proses sintering temperatur tinggi dimana dalam sampel akhir didapati bahwa area dari batas butir akan lebih luas dan memiliki lebih sedikit porositas dari sampel. Nilai butir, batas butir, dan konduktivitas total pada temperatur kamar dengan energi aktivasi untuk konduksi sampel berbasis NASICON dan sampel doping yang disinter pada suhu berbeda dirangkum dalam Tabel 4.2. Dapat dilihat bahwa konduktivitas sampel doping Ce<sup>4+</sup> mencapai maksimum nilai ketika disinter pada 1300°C. Hal tersebut menunjukkan bahwa ketika sintering mengarah pada peningkatan densifikasi sampel dengan konsentrasi kecil fase cair terpisah di daerah batas butir yang menyebabkan peningkatan konduktivitas batas butir. Hal ini disebabkan oleh fakta bahwa konduktivitas batas butir memiliki peran penting pada konduktivitas total dalam elektrolit padat.



**Tabel 4.2.** Suhu sintering, konduktivitas batas butir, konduktivitas pre-eksponensial, konduktivitas ionik pada temperatur 25°C, dan aktivasi energi konduktivitas dari bahan elektrolit NASICON yang didoping dan tidak (Khakpour, 2016)

| Sampel                            | $\sigma_{g}(S)$ | $\sigma_{\rm o}$ | $\sigma_{298}$ | E    | Temperatur  |
|-----------------------------------|-----------------|------------------|----------------|------|-------------|
|                                   | cm⁻             | (S               | (S             | (eV) | sinter (°C) |
|                                   | 1)              | cm⁻              | cm⁻            |      |             |
|                                   |                 | 1)               | 1)             |      |             |
| $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$             | 7,5 x           | 1,4              | 1,1            | 0,39 | 1150        |
|                                   | 10-4            | х                | х              |      |             |
|                                   |                 | 10-4             | 10-4           |      |             |
| $Na_3Zr_{1.9}Ce_{0.1}Si_2PO_{12}$ | 1,3 x           | 2,3              | 9,0            | 0,29 | 1300        |
|                                   | $10^{-3}$       | х                | х              |      |             |
|                                   |                 | 10-3             | 10-4           |      |             |
| $Na_3Zr_{1.9}Ce_{0.1}Si_2PO_{12}$ | 2,2 x           | 1,2              | 7,8            | 0,28 | 1250        |
|                                   | 10-3            | х                | х              |      |             |
|                                   |                 | 10-3             | 10-4           |      |             |
| $Na_3Zr_{1.9}Ce_{0.1}Si_2PO_{12}$ | 1,5 x           | 4,2              | 3,3            | 0,32 | 1200        |
|                                   | 10-3            | х                | х              |      |             |
|                                   |                 | 10-4             | 10-4           |      |             |

Dengan membandingkan energi aktivasi dari sampael dengan doping dan tanpa doping didapatkan bahwa sampel dengan doping cerium memiliki energi aktivasi yang lebih rendah jika dibandingkan dengan sampel tanpa doping. Energi aktivasi sebesar 0,28 eV untuk sampel yang disinter pada 1250°C dan 0,29 eV untuk sampel yang disinter pada 1300°C. Energi aktivasi meningkat menjadi 0,39 eV untuk sampel tanpa doping berbasis NASICON. Konduktivitas terkait dengan konsentrasi dari ion (Na<sup>+</sup>) dan mobilitasnya melalui struktur NASICON (ukuran *bottleneck*). Selain itu, pembentukan zirkonia monoklinik (mengarah pada keberadaan Zr oktahedral bebas) dan fase seperti kaca di sepanjang batas butir menginduksi penurunan



konduktivitas dengan mengurangi jumlah dan mobilitas ion bergerak.

Substitusi dari Ce<sup>4+</sup> menyebabkan peningkatan konduktivitas dengan meningkatkan mobilitas ion Na<sup>+</sup>. Parameter kristal tidak hanya tergantung pada ukuran ion tersubstitusi tetapi juga pada interaksi elektrostatik yang terkait dengan interaksi elektronik antara ion pembentuk jaringan dan ion Na<sup>+</sup> dan di antara ion pembentuk jaringan kerangka kristal NASICON. Hasil pengujian didapatkan bahwa nilai konduktivitas *bulk* dari sampel dengan perbedaan temperatur sintering 1200°C, 1250°C, dan 1300°C secara berturut-turut yaitu 9 x 10<sup>-4</sup>; 7,8 x 10<sup>-4</sup>; dan 3,3 x 10<sup>-4</sup> S/cm pada temperature 25°C.

### 4.1.2. Doping Magnesium (Mg)

Pengaruh penambahan bahan doping berupa magnesium ke dalam struktur NASICON telah diteliti sebelumnya. Samiee *et al.* tahun 2017 telah meneliti penambahan doping berupa magnesium dan nikel ke dalam sampel NASICON. Dalam paper review ini, pembahasan akan dikhususkan pada penggunaan doping magnesium. Sintesis dalam jurnal tersebut menggunakan metode *solid state reaction* konvensional. Variabel penelitian yang digunakan yaitu variasi penambahan magnesium dengan rentang dari 0-0,9 at. %.

Bahan yang digunakan yaitu natrium karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), silika (SiO<sub>2</sub>), zirkonium oksida (ZrO<sub>2</sub>), ammonium dihydrogen fosfat (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) dan magnesium oksida (MgO). Material tersebut ditempatkan dalam *crucible jar* dan dimasukkan bola zirkonia dengan pelarut berupa isopropanol, kemudian dilakukan *milling* selama 24 jam. Setelah dilakukan *milling* produk berbentuk *slurry* didapatkan dan kemudian dilakukan pengeringan pada temperatur 85°C selama 12 jam. Kalsinasi sampel kemudian dilakukan pada temperatur 1150°C selama 5 jam dengan laju pemanasan sebesar 5°C/menit. Hasil kalsinasi kemudian dilakukan *milling* selama 48 jam. Produk yang dihasilkan kemudian dibuat pelet berdiameter 20 mm dengan ketebalan 3-4 mm dalam tekanan



sebesar 62 MPa. Pelet akan disinter pada temperatur 1230°C dan 1300°C selama 24 jam dengan laju pemanasan sebesar 5°C/menit. Pengujian yang akan dilakukan untuk mengetahui struktur dari sampel yaitu adalah XRD, EDS, metode Archimedes dan SEM.

Pengujian XRD menunjukkan pola difraksi sinar-X sampel NASICON doping dengan tanpa doping magnesium (gambar 4.11a). Sesuai dengan jurnal eksperimen sebelumnya oleh Jolley et al. tahun 2015, fase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dan ZrO<sub>2</sub> adalah fase pengotor utama, yang diberi label oleh "•" dan "\*", dalam pola XRD dari spesimen NASICON tanpa doping maupun dengan doping. Eksperimen XRD mengungkapkan bahwa puncak difraksi berkorelasi dengan struktur monoklinik (C2/c) (sekitar 19°) yang berevolusi bahkan pada konsentrasi *dopant* Mg kadar rendah (gambar 4.11b). Selain itu, intensitas puncak yang terkait dengan fase kubik  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (sekitar 21°) meningkat dengan meningkatnya nominal konsentrasi Mg dalam spesimen (Gambar 4.11c). Fitting yang dilakukan terhadap pola XRD mengungkapkan tiga fase utama yang terbentuk pada 0,128 a.t. % Spesimen vang didoping Mg menjadi C2/c NASICON, ZrO<sub>2</sub> dan Mg-doped y-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (gambar 4.11d). Peningkatan lebih lanjut dalam konsentrasi Mg mengarah pada transformasi NASICON dari fase monoklinik ke rombohedral, menghasilkan dekomposisi akhirnva meniadi vang fase Na<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, NaMgPO<sub>4</sub> dan ZrO<sub>2</sub> pada spesimen sebesar 0,9 at. % dari Mg.

LAPORAN TUGAS AKHIR **iTS** TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI (b) (a) Mg-0.9 Ma-0.9 Mg-0.512 lg-0.512 (in ÷ lg-0.256 ntensity (a. Mg-0.256 ntensity (a. · Na PO. Ag-0.128 Mg-0.128 \* ZrO. Mg-0.064 Na Zr Si C Mg-0.032 Mg-0.016 Ag-0.016 Undoped Undoped 18.5 19.0 19.5 20.0 20.5 10 20 30 20 (Degree) 40 50 20 (Degree) (c) (d) PXRD Profile Fitting Residual Mg-0.9 Intensity (a. u.) ntensity (a.u. Mg-0.256 Mg-0.12 Mg.0.06 Mg-0.032 ທ່ານ ຫນ່ານ" ແມ Г Mg-0.016 Undoped

20 (Degree) 20 (Degree) Gambar 4.11. Pola difraksi XRD NASICON dengan doping dan tanpa doping. (a) pola difraksi NASICON dengan dopant Mg pada berbagai persentase atom; (b) pola difraksi resolusi tinggi menunjukkan evolusi dari fasa monoklinik menuju rombohedral dalam NASICON dengan dopant Mg dengan variasi konsentrasi magnesium; (c) Pola XRD resolusi tinggi yang menunjukkan puncak fase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dalam spesimen NASICON yang tidak didoping dan dengan doping Mg dengan konsentrasi Mg yang berbeda; (d) Pemasangan profil fase NASICON dengan Mg  $(Na_{3,256}Mg_{0,128}Zr_{1,872}Si_2PO_{12})$  mewakili tiga fase utama yang dibentuk: C2 / c NASICON, ZrO<sub>2</sub> dan Mg-doped y-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Samiee et al., 2017)

10

20

30

40

50

20.0

20.5

21.0

21.5

22.0

Gambar 4.11c menunjukkan puncak fasa Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> yang memiliki intensitas difraksi yang semakin tinggi dengan penambahan jumlah doping. Hal tersebut dapat memberikan bukti bahwa kelarutan magnesium memiliki batas tertentu dalam



NASICON, sehingga apabila telah melewati batas tersebut akan menyebabkan pertumbuhan fasa sekunder di luar NASICON. Sesuai dengan penelitian oleh Zahra Khakpour yang meneliti bahwa kandungan maksimal cerium dalam NASICON bernilai 0,1 mol saja. dengan bertambahnya jumlah fasa sekunder Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tidak mempengaruhi fasa utama berupa monoklinik dan sedikit rombohedral pada NASICON, namun efek fasa sekunder akan berakibat pada konduktivitas butir dan batas butir. Samiee et al. juga menganalisis bahwa dengan penambahan magnesium terjadi peningkatan konduktivitas dengan peningkatan ukuran *bottleneck* (terkait dengan cincin pseudo-heksagonal yang terdiri dari tiga oktahedra ZrO<sub>6</sub> dan tiga tetrahedra (SiO<sub>4</sub>/PO<sub>4</sub>) untuk konduksi ion. Secara umum diyakini bahwa efek doping aliovalen pada konduktivitas melibatkan interaksi kompleks dari peningkatan konsentrasi spesies bergerak, serta kepadatan elektronik yang dimodifikasi dan struktur kerangka kerja. Terkait nilai yang kuantitatif dari *bottleneck* tersebut dalam penelitian tersebut tidak disebutkan secara langsung.

Gambar 4.12 menunjukkan hasil pengujian SEM terhadap mikrostruktur sampel NASICON dengan kandungan magnesium sebesar 0,256% at. Tiga fase berbeda dengan kontras berbeda diamati dalam gambar SEM. Fase dengan kontras yang sangat terang dapat dikaitkan dengan fase  $ZrO_2$ . Analisis EDS mengungkapkan bahwa Mg tidak terdistribusi secara merata dalam fase-fase ini dan sebagian besar dipisahkan dalam fase deplesi Si dan kaya akan Na. Karena tumpang tindih antara garis Zr L $\alpha$  (2.04 KeV) dan P K $\alpha$  (2.02 KeV), puncak EDS untuk Zr dan P ditampilkan dalam satu peta elemen P / Zr pada Gambar 4.12e.



## LAPORAN TUGAS AKHIR TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI



**Gambar 4.12.** Gambar SEM NASICON dengan doping Mg (Na<sub>3.512</sub>Mg<sub>0.256</sub>Zr<sub>1.744</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>), bersama dengan masing-masing peta elemen EDS dari (b) Mg, (c) Si, (d) Na dan (e) P / Zr. Karena tumpang tindih garis Zr L $\alpha$  (2.04 KeV) dan P K $\alpha$  (2.02 KeV) maka terdapat satu gambar untuk penjelasan dua elemen (Samiee *et al.*, 2017).

Pengujian konduktivitas ion dilakukan dengan menggunakan pengujian EIS atau *electrochemical impedance spectroscopy*. Sebelum dilakukan pengujian EIS sampel akan dipersiapkan terlebih dahulu dengan melapisi sampel dengan platinum menggunakan teknik *sputtering* di kedua sisi dari sampel pelet. Platina berperan sebagai elektroda untuk elektrolit solid NASICON. Beberapa parameter yang digunakan yaitu frekuensi pengujian sebesar 1 MHz sampai 1 Hz, dan temperatur pengujian yaitu 25, 0, -20, -40, -60 dan -80°C.

Gambar 4.13 menunjukkan total konduktivitas ionik NASICON yang didoping oleh Mg (0-0,9%.) Pada temperatur kamar (25°C). Total konduktivitas ionik meningkat sedikit pada konsentrasi rendah Mg mencapai konduktivitas ion maksimum 2,05 mS/cm pada 0,128 at. % Mg dan menurun dengan peningkatan lebih lanjut dalam konsentrasi Mg. Konduktivitas *bulk* meningkat tajam dengan meningkatnya komposisi Mg



keseluruhan di bawah 0,064 at. %. Konduktivitas hanya meningkat sedikit dari 0,064% sampai 0,128 at. % dan kemudian menurun dengan peningkatan doping Mg lebih lanjut. Penurunan dapat dikaitkan dengan fase transformasi struktur kristal NASICON dari C2/c (monoklinik) menjadi kelompok ruang R3/c (rombohedral) dalam spesimen NASICON yang didoping oleh Mg.



**Gambar 4.13.** Nilai *bulk*, batas butir, spesifik batas butir, dan total konduktivitas ion pada temperatur 25°C (Samiee *et al.*, 2017).

menghubungkan Selain itu. penulis peningkatan konduktivitas dengan peningkatan ukuran bottleneck (terkait dengan cincin pseudo-heksagonal yang terdiri dari tiga oktahedra  $ZrO_6$  dan tiga tetrahedra SiO<sub>4</sub>/PO<sub>4</sub>) untuk konduksi ion. Sementara doping isovalen dapat murni dikaitkan dengan perubahan struktural, secara umum diyakini bahwa efek doping aliovalen melibatkan pada konduktivitas interaksi kompleks dari peningkatan konsentrasi spesies bergerak, serta kepadatan elektronik yang dimodifikasi dan struktur kerangka kerja, meskipun tambahan (namun penting) efek pada kelarutan,



transformasi fase, dan fase sekunder yang ditemukan dalam penelitian ini.

Penelitian oleh Song et al. tahun 2016 meneliti tentang penambahan oksida golongan IIA dalam tabel periodic (Mg, Ca, Sr, dan Ba) sebagai *dopant* untuk material elektrolit solid tipe NASICON. Sintesis dalam jurnal tersebut menggunakan metode *solid state reaction* konvensional. Dalam *paper review* ini akan dibahas khusus hanya penambahan magnesium sebagai *dopant* terhadap struktur dan konduktivitas sampel NASICON. *Dopant* yang ditambahkan sesuai dengan rumus Na<sub>3.1</sub>Zr<sub>1.95</sub>M<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (M = Mg, Ca, Sr, Ba).

Bahan yang digunakan yaitu natrium karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), silika (SiO<sub>2</sub>), zirkonium oksida (ZrO<sub>2</sub>), ammonium dihydrogen fosfat (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) dan magnesium oksida (MgO). Zirkonium oksida dan magnesium oksida akan di milling terlebih dahulu dengan menggunakan high energi ball mill dengan keepatan 875 2 jam. Material NASICON dibuat dengan rpm selama memasukkan hasil milling pertama dengan bahan-bahan yang tersisa ke dalam crucible jar dan dimasukkan bola zirkonia, kemudian dilakukan milling selama 2 jam. Setelah dilakukan milling produk berbentuk padat dilakukan kalsinasi pada temperatur 900°C selama 12 jam dalam crucible alumina. Produk vang dihasilkan dibuat pelet berdiameter 9,1 mm dengan ketebalan 3.5 mm. Pelet akan disinter pada temperatur 1260°C selama 16 jam dengan dilapisi oleh serbuk NASICON hasil kalsinasi untuk mengatasi kehilangan natrium saat proses sinter. Pengujian yang akan dilakukan untuk mengetahui struktur dari sampel yaitu adalah XRD dan SEM.

Pengujian XRD pada sampel NASICON dilakukan setelah dilakukan proses *mechanochemical* dengan menggunakan *ball mill* dan setelah dilakukan sintering pada temperatur 1260°C. Pola difraksi sinar-X (Gambar 4.14a) menunjukkan bahwa matriks  $Zr_{1.95}M_{0.05}O_{3.95}$  adalah ZrO<sub>2</sub>, bukan MO. Hal tersebut membuktikan dengan jelas bahwa sintesis *mechanochemical* mengarah pada pembentukan larutan MO yang solid di ZrO<sub>2</sub>. Sampel



Na<sub>3.1</sub>Zr<sub>1.95</sub>M<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> yang telah disinter dengan temperatur 1260°C menimbulkan pola XRD seperti pada gambar 4.14b dimana memperlihatkan struktur dengan fasa C2/c monoklinik dengan tingkat pengotor  $ZrO_2$  yang sangat rendah, ~ 3–5wt.%.



Gambar 4.14. Pola XRD dari (a) hasil mechanochemical ZrO<sub>2</sub> dan MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba) selama 2 jam. (b)  $Na_{3,1}Zr_{1,95}M_{0,05}Si_2PO_{12}$  (M = Mg, Ca, Sr, Ba) sintering pada temperatur 1260°C selama 16 jam (Song et al., 2016).

Berdasarkan hasil penelitian oleh Shufeng Song et al. tabel 4.3 merangkum nilai parameter kisi dari unsur alkali tanah berupa magnesium yang di doping ke dalam NASICON dan diketahui bahwa dengan penambahan unsur alkali tanah ke dalam NASICON menyebabkan terjadinya kenaikan nilai parameter kisi.

| <b>Table 4.3.</b> Parameter Kisi sampel NASICON (Song <i>et al.</i> , 2016) |        |              |              |
|---|--------|--------------|--------------|
| Sampel  | a (Å)  | <b>b</b> (Å) | <b>c</b> (Å) |
| Undoped   | 15,651 | 9,055        | 9,218        |
| Mg  | 15,660 | 9,061        | 9,227        |

Berdasarkan tabel 4.3 penambahan unsur alkali tanah akan meningkatkan nilai parameter sel dibandingkan dengan sampel tanpa doping. Selain itu dalam perhitungan luasan bottleneck, sampel magnesium memiliki ukuran yang terbesar diantara unsur



alkali tanah lainnya. Bottleneck adalah barrier yang harus dilewati oleh ion natrium guna dapat berdifusi dalam sistem kristal NASICON. Bottleneck merupakan adalah cincin pseudoheksagonal yang terdiri dari tiga oktahedra ZrO<sub>6</sub> dan tiga tetrahedra P/SiO<sub>4</sub> seperti yang terlihat dalam gambar 4.15. Hasil perhitungan menyatakan bahwa luasan bottleneck dari sampel NASICON dengan doping magnesium sebesar ~6.522 Å<sup>2</sup>. Nilai tersebut lebih besar dibandingkan dengan doping alkali tanah lain yang hanya senilai ~5,223 Å<sup>2</sup>. Hal yang melatarbelakangi hasil tersebut dapat dijelaskan dengan usulan mekanisme bahwa ukuran dari MgO<sub>6</sub> lebih kecil jika dibandingkan dengan unsur alkali tanah lainnya yang disebabkan oleh tarikan antara ion magnesium dan ion oksigen yang kuat, oleh sebab itu akan terjadi pemanjangan parameter kisi di bottleneck sehingga luasan bottleneck akan semakin bertambah.



**Gambar 4.15.** (a) *Bottleneck* yang terdiri dari tiga oktahedra ZrO<sub>6</sub> dan tiga tetrahedra P/SiO<sub>4</sub>. Segitiga T1 dijelaskan. Ion Na (1), Na (2) dan Na (3) terletak di bawah dan di atas bottleneck. (b) Parameter luas T1 dari Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> dan Na<sub>3.1</sub>Zr<sub>1.95</sub>M<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (M = Mg) (Song *et al.*, 2016).

Pengujian SEM dilakukan ada bagian cross-section dari sampel NASICON berbentuk pelet. Gambar 4.16 menunjukkan

## 62 LAPORAN TUGAS AKHIR TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI



hasil pengujian SEM dimana terlihat bahwa sampel mengalami kristalisasi yang baik dimana porositas rendah ditandai dengan persebaran butir yang rapat dan tidak menimbulkan celah di mikrostruktur.



Gambar 4.16. Pengujian SEM secara cross-section Na<sub>3.1</sub>Zr<sub>1.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (Song et al., 2016).

Pengujian konduktivitas ion dilakukan dengan menggunakan pengujian EIS atau *electrochemical impedance spectroscopy*. Sebelum dilakukan pengujian EIS sampel akan dipersiapkan terlebih dahulu dengan melapisi sampel dengan emas menggunakan teknik *sputtering* di kedua sisi dari sampel pelet. emas berperan sebagai elektroda untuk elektrolit solid NASICON. Beberapa parameter yang digunakan yaitu voltase AC yang terpakai 10 mV, frekuensi pengujian sebesar 32 MHz sampai 1 Hz, dan temperatur pengujian yaitu 25°C.

 $Konduktivitas \ pelet \ yang \ telah \ disintering \ dari \\ Na_{3.1}Zr_{1.95}Mg_{0.05}Si_2PO_{12} \ dievaluasi \ dengan \ menggunakan$ 

# LAPORAN TUGAS AKHIR TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI

electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Plot EIS khas seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.17 yang diperoleh dengan menggunakan elektroda emas dimana menunjukkan dua setengah lingkaran dan satu ekor dalam kisaran frekuensi tinggi dan rendah, menunjukkan bahwa bahan yang diselidiki bersifat konduktif ionik dan dapat dipisahkan antara tahanan *bulk-boundary*. Hasil EIS memberikan penjelasan dengan baik mengenai tahanan butir dan batas butir pada suhu kamar dalam rentang frekuensi 12 MHz dan 0,2 MHz. Total konduktivitas pellet Na<sub>3.1</sub>Zr<sub>1.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (ketebalan 2,7 mm dan diameter 4,5 mm) pada suhu kamar dihitung menjadi ~  $3.5 \times 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup>.



**Gambar 4.17.** Impedansi plot Na<sub>3.1</sub>Zr<sub>1.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> diukur dalam atmosfer Ar pada temperatur kamar. Parameter frekuensi yang digunakan yaitu dari 12 MHz hingga 1 Hz (Song *et al.*, 2016).

Pengamatan yang menarik adalah bahwa resistensi batas butir jauh lebih rendah daripada butir pada temperatur kamar. Hal



tersebut menunjukkan konduktivitas terbaik yang diwujudkan oleh elektrolit berbasis natrium dalam keadaan padat. Konduktivitas Na<sub>3.1</sub>Zr<sub>1.95</sub>M<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (M = Ca, Sr, Ba) lebih rendah daripada Na<sub>3.1</sub>Zr<sub>1.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>. Mobilitas dan konduktivitas ion Na<sup>+</sup> terutama tergantung pada struktur kristal. Penambahan ion alkali tanah memodifikasi struktur kristal fase NASICON karena jari-jari ioniknya yang besar. Selain itu, penambahan logam alkali tanah meningkatkan sintering, dan menginduksi butiran yang terkristalisasi dengan baik dan struktur mikro yang padat membantu untuk konduksi ion.

# 4.1.1. Doping Skandium (Sc)

Skandium merupakan unsur yang dapat digunakan sebagai dopant pada material elektrolit padat NASICON. Penelitian mengenai bahan tersebut telah diteliti sebelumnya, salah satunya oleh Ma et al. tahun 2016. Dalam penelitian itu dipelajari mengenai efek substitusi skandium terhadap zirkonium dalam NASICON dengan metode sintesis berupa solid state reaction yang telah dimodifikasi. Variasi penambahan skandium dalam NASICON berkisar dari 0-0,6 mol. Bahan yang digunakan yaitu natrium karbonat (Na<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>), Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) dan Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Material precursor berupa NaNO<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ditimbang sesuai dengan perhitungan yang sesuai dan dilarutkan dalam air terdeionisasi atau HNO<sub>3</sub> (Aldrich, kadar ACS) dan dicampur menjadi satu larutan. Sejumlah kandungan (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> juga ditambahkan ke larutan sambil diaduk. Ketika Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> dihidrolisis, sejumlah NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> yang dihitung ditambahkan ke sistem juga dengan pengadukan. Sistem air homogen kemudian berubah menjadi campuran sol koloid dan endapan senyawa kompleks zirkonium - oksida - fosfat. Semua campuran kemudian dikeringkan pada temperatur 90°C.

Serbuk yang kering kemudian akan dilakukan kalsinasi dengan temperatur 800°C selama 3 jam. Serbuk yang telah dikalsinasi kemudian di *milling* terlebih dahulu dengan menggunakan *high energi ball mill* dalam media etanol dan



menggunakan bola zirkonia selama 48 jam. Produk yang dihasilkan kemudian dibuat pelet berdiameter 13 mm dalam tekanan sebesar 100 MPa. Pelet akan disinter dengan temperatur 1250°C-1300°C selama 5 jam. Produk berupa pelet dengan warna putih. Pengujian yang akan dilakukan untuk mengetahui struktur dari sampel yaitu adalah XRD dan SEM.

Semua sampel hasil sintesis pada gambar 4.18 menampilkan pola bubuk dari struktur NASICON, tetapi hanya NSZSPO yang mengandung sedikit ZrO<sub>2</sub> monoklinik yang ditandai dengan bintang <sup>(\*)</sup>. Terjadinya ZrO<sub>2</sub> monoklinik umum terjadi dalam sampel NASICON dan mungkin disebabkan oleh temperatur pemrosesan yang tinggi (> 1200°C) yang mengakibatkan dekomposisi termal NASICON atau penguapan spesies Na dan P.



**Gambar 4.18.** Pola XRD NSZSPx (x = 0–0.6) disinter pada 1250°C (NSZSP0), 1260°C (NSZSP0.1–0.3), 1265°C (NSZSP0.4–0.5), dan 1280°C (NSZSP0.6) (Ma *et al.*, 2016).

Semua sampel hasil sintesis menunjukkan pola struktur NASICON, tetapi hanya NSZSPO yang mengandung sejumlah kecil ZrO<sub>2</sub> monoklinik. Terjadinya ZrO<sub>2</sub> monoklinik sangat umum terbentuk dalam struktur NASICON dan mungkin disebabkan oleh



suhu pemrosesan yang tinggi (>1200°C) yang mengakibatkan termal NASICON. Untungnya, bahan yang dekomposisi tersubstitusi Sc hampir tidak terpengaruh oleh proses termal ini, yang mungkin karena kandungan Zr berkurang dengan substitusi Sc. Tabel 4.4 menunjukkan parameter sel unit dan kepadatan teoritis sampel NSZSPx. Dari NSZSP0 ke NSZSP0.6, struktur kristal sampel secara bertahap berubah dari fase monoklinik ke fase rombohedral. NSZSP0.3, 0.4, dan 0.5 memiliki campuran fasa keduanya. Dalam penelitian sebelumnya oleh Subramanian tahun 1985 didapatkan bahwa doping skandium pada Nasicon Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>), NSZSP0.3 dan 0.5 masing-masing memiliki fase monoklinik murni dan fase rombohedral murni. Perbedaan kedua fase ini terletak pada hanya sedikit putaran dari struktur sel unit. Karena  $Sc^{3+}$  dan  $Zr^{4+}$  memiliki jari-jari ionik yang serupa, perbedaan dalam parameter kisi sampel NSZSPx terutama disebabkan oleh perbedaan konsentrasi Na<sup>+</sup> dalam unit rumus. Untuk anggota monoklinik, parameter kisi a dan b meningkat dengan substitusi Sc<sup>3+</sup>, sementara c menurun. Untuk seri rombohedral, parameter kisi a meningkat dengan substitusi Sc<sup>3+</sup>, sementara c juga menurun.

| Sampel   | Grup kisi     | a (Å)  | <b>b</b> (Å) | c (Å)  |
|----------|---------------|--------|--------------|--------|
| NSZSP0   | C2/c          | 15,641 | 9,048        | 9,225  |
| NSZSP0,1 | C2/c          | 15,648 | 9,052        | 9,222  |
| NSZSP0,2 | C2/c          | 15,672 | 9,064        | 9,213  |
| NSZSP0,3 | C2/c (62% wt) | 15,674 | 9,066        | 9,198  |
|          | R3c (38% wt)  | 9,070  |              | 22,909 |
| NSZSP0.4 | C2/c (55% wt) | 15,693 | 9,072        | 9,184  |
|          | R3c (45% wt)  | 9,073  |              | 22,863 |
| NSZSP0,5 | C2/c (35% wt) | 15,738 | 9,090        | 9,154  |
|          | R3c (65% wt)  | 9,085  |              | 22,631 |
| NSZSP0,6 | R3c           | 9,092  |              | 22,465 |

Tabel 4.4. Parameter Kisi sampel NASICON (Ma et al., 2016)



Hasil pengujian SEM dapat dilihat pada Gambar 4.19 dimana menunjukkan struktur mikro sampel NSZSP0.4 setelah sinter pada 1260°C selama 5 jam, dengan kepadatan relatif 96%. Kepadatan sampel cukup jelas dalam gambar. Beberapa microcracks di sepanjang batas butir juga diamati pada Gambar 4.19a. Pemadatan dalam sampel tersebut terlihat dengan jelas dibuktikan dengan pori-pori yang terlihat kecil. Beberapa patahan dengan ukuran mikroskopis terlihat sepanjang batas butir. Patahan tersebut terjadi ketika proses pendinginan setelah sinter dengan temperatur tinggi. Studi yang telah dipelajari mengatakan bahwa patahan tersebut dapat berpengaruh pada sifat mekanik dan juga konduktivitas dari sampel tersebut. Patahan tersebut dapat menghalangi ion natrium dalam berdifusi dalam kristal. Namun demikian patahan tersebut tidak terjadi secara berkelanjutan karena hanya pola patahan saja yang terlihat.



**Gambar 4.19.** Mikrostruktur sampel NSZSP0.4 setelah sintering pada 1260°C selama 5 jam. (a) Pembesaran lebih tinggi. (b) Pembesaran lebih rendah (Ma *et al.*, 2016).

Pengujian konduktivitas ion dilakukan dengan menggunakan pengujian EIS atau *electrochemical impedance spectroscopy*. Sebelum dilakukan pengujian EIS sampel akan dipersiapkan terlebih dahulu dengan melapisi sampel dengan emas menggunakan teknik *sputtering* di kedua sisi dari sampel pelet. Emas berperan sebagai elektroda untuk elektrolit solid NASICON.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

67



Beberapa parameter yang digunakan yaitu voltase AC yang terpakai 10 mV, frekuensi pengujian sebesar 7 MHz sampai 1 Hz, dan temperatur pengujian yaitu 25°C.



**Gambar 4.20.** Plot Nyquist hasil pengujian impedansi sampel NASICON berbagai komposisi dengan elektroda emas pada temperatur kamar (Ma *et al.*, 2016).

Dua setengah lingkaran dapat diamati dengan jelas (gambar 4.20): satu setengah lingkaran kecil pada frekuensi tinggi dan setengah lingkaran lainnya jauh lebih besar pada frekuensi rendah. setengah lingkaran sebelah kiri merupakan respon dari *bulk* (R0), sedangkan setengah lingkaran frekuensi tinggi merupakan respon batas butir (R1 + CPE1). Hasil pengujian tersebut dapat diketahui  $\sigma_b$  dan  $\sigma_{total}$  NSZSP0.4 yaitu  $6.0 \times 10^{-3}$  dan  $4.0 \times 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> pada 25°C, masing-masing, yang sesuai dengan hasil yang diperoleh dengan sampel yang diperoleh dengan menggunakan elektroda pemblokiran Au.

Gambar 4.21 menunjukkan  $\sigma_{total}$  NSZSPx yang diuji pada 25°C, rata-rata dengan  $\sigma_{total}$  yang diuji dari 3 sampel yang disiapkan dalam *batch* yang sama untuk setiap komposisi. Emas digunakan sebagai elektroda pada kedua sisi pelet sampel. NSZSP0 yang tidak tersubstitusi menunjukkan  $\sigma_{total}$  sebesar 1,1 × 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> pada 25 °C. Sepengetahuan penulis, nilai konduktivitas ion tersebut adalah



data total  $\sigma_{total}$  tertinggi yang pernah dipublikasikan untuk Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) dengan metode konvensional dan tidak disubstitusi. Dengan meningkatnya jumlah substitusi Sc,  $\sigma_{total}$  sampel juga meningkat hingga x sama dengan 0,4 (NSZSP0.4), dengan mana  $\sigma_{total}$  mencapai 4,0 × 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> pada 25°C. Substitusi Sc lebih lanjut dari x = 0,4 akan menurunkan  $\sigma_{total}$  secara bertahap.



**Gambar 4.21.** Rata-rata  $\sigma_{\text{total}}$  (3 sampel untuk setiap komposisi) NSZSP0–0.6 diuji pada 25°C dengan elektroda Au. Bar dalam grafik menunjukkan kisaran aktual dari  $\sigma_{\text{total}}$  yang diuji (Ma *et al.*, 2016).

Karena Sc<sup>3+</sup> dan Zr<sup>4+</sup> memiliki jari-jari ionik yang serupa, yang membuat perubahan struktural kecil selama substitusi,  $\sigma_b$ NSZSP0.4 yang lebih tinggi dibandingkan dengan NSZSPx lainnya terutama disebabkan oleh perbedaan konsentrasi Na<sup>+</sup>. Secara teoritis, jumlah maksimum hunian Na dalam satu unit sel adalah 4. Faktanya,  $\sigma_b$  berbanding lurus dengan jumlah pembawa muatan, menunjukkan bahwa peningkatan hunian Na dalam struktur juga meningkat  $\sigma_b$ , yang mungkin menjadi alasan untuk meningkatkan  $\sigma_b$  di NSZSPx hingga x = 0,4.



Bottleneck atau T1 yang dihitung adalah 5,4 Å<sup>2</sup>, yang merupakan salah satu T1 terbesar dari semua bahan NASICON yang diterbitkan dengan informasi kristalografi. Ini dapat menjelaskan tingginya  $\sigma_b$  NSZSP0.4. Juga harus diperhatikan bahwa area T1 dalam laporan ini cocok dengan data dari skandium yang sebelumnya dilaporkan sebagai Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) tersubstitusi, sementara yang terakhir menunjukkan konduktivitas yang jauh lebih rendah ( $\sigma_{total}$ ) daripada dalam laporan ini. Ini karena ukuran T1 hanya dapat memutuskan  $\sigma_b$ , sedangkan  $\sigma_{total}$ mencakup  $\sigma_b$  dan  $\sigma_{gb}$ , dan  $\sigma_{gb}$  terutama ditentukan oleh struktur mikro sampel.

Penelitian lain telah dilakukan oleh Deng et al. tahun 2018 tentang pengaruh skandium dalam NASICON terhadap struktur kristal, keadaan atom lokal, dan mekanisme difusi ion. Sintesis sampel NASICON menggunakan metode konvensional solid state *reaction* dengan variasi nilai x dalam  $Na_3Sc_xZr_{2-x}(SiO_4)_{2-x}(PO_4)_{1+x}$ (N3) sebesar 0; 0.25; 0.5; 0.75; dan 1.0 serta dalam rumus  $Na_2Sc_yZr_{2-y}(SiO_4)_{1-y}(PO_4)_{2+y}$  (N2) dengan nilai y = 0; 0.25; 0.50; 0,75; 1,0. Bahan yang digunakan yaitu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> dan Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Precursor berupa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, dan NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> terlebih dahulu dicampur dalam mortar kemudian dijadikan pelet. Pelet dipanaskan pada 443 K selama 2 jam dan kemudian pada 673 K selama 3 jam untuk menguapkan air dan mendekomposisi NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Setelah pendinginan sampai pada temperatur kamar, pelet ditumbuk, dicampur dengan  $Sc_2O_3$  dan SiO<sub>2</sub>, dan dilakukan *milling* dengan *ball mill* (bola zirkonia/bubuk = 3/1 dalam rasio massa, 400 rpm, 2 jam) untuk menghasilkan serbuk halus yang homogen. Campuran murni kemudian dijadikan pelet, di sintering pada temperatur 1473 K selama 12 jam, dan dihaluskan setelah didinginkan hingga temperatur kamar. Pengujian yang akan dilakukan untuk mengetahui struktur dari sampel yaitu adalah XRD dan DSC.

Struktur kristal dari  $Na_3Sc_xZr_{2-x}(SiO_4)_{2-x}(PO_4)_{1+x}$  dan  $Na_2Sc_yZr_{2-y}(SiO_4)_{1-y}(PO_4)_{2+y} \ (x, y=0, 0, 25, 0, 50, 0, 75, dan 1)$  telah diselidiki terlebih dahulu menggunakan teknik difraksi. Untuk



setiap komposisi, data difraksi sinar-synchrotron telah dikumpulkan pada temperatur 295 dan 473 K. Untuk komposisi N3  $(Na_3Sc_xZr_{2-x}(SiO_4)_{2-x}(PO_4)_{1+x})$  pada 295 K, pola difraksi dapat di indeks menggunakan model  $\beta$ -NASICON (C2/c,). Untuk menggambarkan ini, Gambar 4.22 menyajikan pola XRD synchrotron khas  $Na_3Sc_{0.25}Zr_{1.75}(SiO_4)_{1.75}(PO_4)_{1.25}$ . Refleksi pada sekitar  $2\theta = 3,69^\circ$ . Refleksi sekitar  $2\theta = 7.36^\circ$  tidak ada dalam model  $\gamma$  tetapi dapat dipasang menggunakan model  $\beta$ .

Pada 473 K, komposisi N3 dapat diindeks dalam model  $\gamma$ -NASICON rombohedral. Fenomena termal reversibel dapat dideteksi dalam analisis DSC sekitar 435 K (Gambar 4.22), mengkonfirmasikan transisi fase  $\beta$  ke  $\gamma$ . Untuk komposisi N2 (Na<sub>2</sub>Sc<sub>y</sub>Zr<sub>2-y</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1-y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2+y</sub>) baik pola difraksi suhu rendah (295 K) dan suhu tinggi (473 K) dapat diindeks menggunakan model  $\gamma$ -NASICON.





Gambar 4.22. (a) Pengukuran serbuk synchrotron XRD pada 295 K (lingkaran merah) dan penyempurnaan Rietveld (garis hitam) Na<sub>3</sub>Sc<sub>0.25</sub>Zr<sub>1.75</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1.75</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1.25</sub>. Sekitar 10% berat ZrO2 ditemukan. (b) perbandingan perbaikan menggunakan model γ-dan β-NASICON. (c) Pengukuran DSC Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) (Deng *et al.*, 2018).

Struktur kristal dari NASICON dengan adanya doping berupa skandium akan menyebabkan terjadinya penurunan parameter sel. Penurunan parameter sel ini disebabkan karena panjang ikatan antara skandium dengan oksigen memiliki nilai yang lebih kecil dibandingkan dengan ikatan antara zirkonium dengan oksigen. Ketika lebih banyak Zr<sup>4+</sup> disubstitusi oleh Sc<sup>3+</sup> (nilai x lebih tinggi di N3 dan nilai y di N2), penurunan parameter sel a, b, dan c dapat diamati, bersama dengan penurunan volume

#### LAPORAN TUGAS AKHIR LAPORAN TUGAS AKHIR TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI

sel V / Z sebagai hasil dari kelompok ScO<sub>6</sub> (vs ZrO<sub>6</sub>) dan PO<sub>4</sub> (vs SiO<sub>4</sub>) yang lebih kecil. Ini sejalan dengan panjang ikatan rata-rata Zr – O (2.099 Å), Sc – O (2.081 Å), Si – O (1.556 Å), dan P – O (1.528 Å) ditemukan di Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Tkachev, V. et al. 1984) dan Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>). (Hong, H et al. 1976).

Pengujian konduktivitas ion dilakukan dengan menggunakan pengujian EIS atau electrochemical impedance spectroscopy. Konduktivitas ionik diukur dengan menggunakan sampel pelet, yang telah disintering dalam peralatan FCT Spark Plasma Sintering pada 100 K min<sup>-1</sup> hingga 973 K selama 30 menit di bawah tekanan 100 MPa dan di bawah vakum. Sebelum dilakukan pengujian EIS sampel akan dipersiapkan terlebih dahulu dengan melapisi sampel dengan emas menggunakan teknik sputtering di kedua sisi dari sampel pelet. emas berperan sebagai elektroda untuk elektrolit solid NASICON. Pengujian dilakukan pada atmosfer gas argon. Beberapa parameter yang digunakan vaitu voltase AC yang terpakai 10 mV, frekuensi pengujian sebesar 30 MHz sampai 0,1 Hz, dan temperatur pengujian yaitu 298 K sampai 573 K.

Konduktivitas ionik telah diukur menggunakan impedansi AC komposisi berbeda: untuk tiga  $Na_3Sc_{0.25}Zr_{1.75}(SiO_4)_{1.75}(PO_4)_{1.25}$ ,  $Na_2Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)_2$ , dan Na<sub>2</sub>ScZr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Gambar 4.23 menunjukkan plot Nyquist khas yang diperoleh untuk  $Na_3Sc_{0.25}Zr_{1.75}(SiO_4)_{1.75}(PO_4)_{1.25}$  pada berbagai temperatur. Setengah lingkaran memanjang diamati pada frekuensi tinggi kurang dari 1 kHz, yang dapat dikaitkan dengan konduksi ion Na, dan garis miring pada frekuensi yang lebih rendah karena elektroda pemblokiran ionik (emas). Pengukuran impedansi AC menunjukkan nilai konduktivitas ionik 10<sup>-5</sup> S/cm pada 298 K dan 10<sup>-3</sup> S/cm pada 473 K untuk sampel NASICON dengan dopant berupa  $Sc^{3+}$ .





**Gambar 4.23.** Plot Nyquist dari data pengukuran impedansi AC. Plot diperoleh dengan mengukur pelet Na<sub>3</sub>Sc<sub>0.25</sub>Zr<sub>1.75</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1.75</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1.25</sub> (h = 1.17 mm dan S = 66.05 mm2) pada 295,6; 323,2; dan 348,2 K ) (Deng *et al.*, 2018).

Dari nilai konduktivitas tersebut, energi aktivasi untuk difusi ion natrium dapat diperoleh dengan menggunakan plot Arrhenius (log ( $\sigma$ T) vs 1/T), yang ditunjukkan pada Gambar 4.24. Titik belok dapat diamati dalam plot Arrhenius sekitar 448 K untuk Na<sub>3</sub>Sc<sub>0.25</sub>Zr<sub>1.75</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1.75</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1.25</sub> (Gambar 4.24, merah), menunjukkan modifikasi energi aktivasi. Ini dapat dihubungkan dengan transisi fase dari C2/c monoklinik ke R3c rombohedral, yang sebelumnya diamati untuk jenis senyawa ini di mana transisi fase menginduksi modifikasi sifat transportasi ionik.

#### LAPORAN TUGAS AKHIR TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI

**íTS** 





Dari nilai konduktivitas ionik ini, dua fitur utama muncul. Pertama, dengan konten  $Sc^{3+}$  yang sama per unit rumus (x = y), N3 memiliki konduktivitas ionik yang lebih tinggi daripada N2 (kecuali untuk kasus x = y = 1, di mana dua nilai konduktivitas sangat dekat satu sama lain); hasil ini mungkin disebabkan oleh peningkatan jumlah pembawa muatan ion dalam sistem N3. Kedua, konduktivitas ionik berkurang karena lebih banyak  $Sc^{3+}$ disubstitusi pada situs  $Zr^{4+}$ , sesuai dengan pengukuran impedansi AC. Konduktivitas maksimum dicapai dalam komposisi  $Na_3Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$  (N3 x = 0, dengan rasio Si / P 2/1)

Dengan nilai x atau y yang lebih tinggi ada dua fitur utama: (1) penurunan parameter kisi mengarah ke sel unit yang lebih



kompak, meninggalkan volume lebih sedikit untuk difusi natriumion; (2) struktur kristal lebih teratur karena distribusi acak Sc / Zr pada situs M ( $O_6$ ) dan Si/P pada situs X ( $O_4$ ).

## 4.1.2. Doping Titanium (Ti)

Penggunaan titanium sebagai dopant elektrolit solid NASICON telah diteliti oleh banyak peneliti. Takahashi et al. tahun 1980 telah meneliti tentang pengaruh titanium terhadap konduktivitas ion dan struktur NASICON. Dalam penelitian tersebut dipelajari mengenai penambahan titanium sebesar 5%, 10%, dan 15% mol. Bahan yang digunakan yaitu natrium karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), silika (SiO<sub>2</sub>), zirkonium oksida (ZrO<sub>2</sub>), ammonium dihydrogen fosfat (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) dan titanium oksida (TiO<sub>2</sub>). Material tersebut ditempatkan dalam crucible jar dan dimasukkan bola zirkonia dengan pelarut berupa etanol, kemudian dilakukan milling dalam ball mill selama 24 jam. Setelah dilakukan ball milling produk berbentuk slurry dilakukan pengeringan pada temperatur 120°C selama 15 jam. Sampel dibentuk menjadi pelet dan dikalsinasi pada temperatur 190°C selama 16 jam dalam keadaan aliran oksigen terjaga, kemudian dinaikkan sampai temperatur 1150°C selama 4 jam. Hasil kalsinasi kemudian dilakukan milling bersama etanol dan etilenglikol sebagai binder dengan ball mill dan kemudian dikeringkan dengan temperatur 120°C selama 20 jam. Produk yang dihasilkan kemudian akan dibuat pelet berdiameter sebesar 10 mm dengan ketebalan 3 mm dalam tekanan 300 MPa. Pelet akan disinter dengan temperatur yang menyesuaikan rumus molekul Na<sub>3</sub>Ti<sub>0.02X</sub>Zr<sub>2-0.02X</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (x  $\leq$ 10 untuk temperatur 1150°C, x > 10 untuk temperatur 1100°C). Pengujian yang akan dilakukan untuk mengetahui struktur dari sampel yaitu adalah XRD, dan SEM.

Pengujian XRD memberikan informasi bahwa sampel NASICON setelah didoping dengan  $TiO_2$  hingga 15 mol% menunjukkan pola difraksi analog dengan NASICON. sampel memiliki kepadatan yang nampak sama atau lebih tinggi dari NASICON yang 90-95% dari teori bahkan ketika temperatur sinter



adalah 1100°C. Setiap ion logam doping tampaknya terlalu besar untuk menggantikan ion Si<sup>4+</sup> atau P<sup>5+</sup> dalam kerangka SiO<sub>4</sub> atau PO<sub>4</sub> tetrahedra. Sebaliknya, jari-jari ionik dari logam doping terkoordinasi secara oktahedral. Jumlah doping yang relatif besar membentuk larutan padatan yang homogen dengan NASICON dan kerapatan sampel agak tinggi dibandingkan dengan kerapatan NASICON yang tidak terdoping. Menurut Hong, sekitar dua pertiga dari posisi natrium di NASICON (Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>) ditempati oleh ion Na<sup>+</sup> dan sekitar sepertiga posisi kosong, dan ion Na<sup>+</sup> bermigrasi melalui tiga jenis posisi natrium yang diisi dan / atau kosong.

Pengujian SEM pada gambar 4.25 memperlihatkan permukaan NASTi10 memiliki deposit putih kecil dengan ukuran  $5\mu m$ . Jumlah deposit putih tersebut meningkat dengan meningkatnya konten TiO<sub>2</sub>.



Gambar 4.25. Hasil SEM dari NASICON dengan *dopant* TiO<sub>2</sub> (Takahashi *et al.*, 1980).

Pengujian konduktivitas ion dilakukan dengan menggunakan pengujian EIS atau *electrochemical impedance spectroscopy*. Sebelum dilakukan pengujian EIS sampel akan



dipersiapkan terlebih dahulu dengan melapisi sampel dengan pasta perak di kedua sisi dari sampel pelet kemudian sampel dipanaskan sampai temperatur 600°C selama 10 menit dalam atmosfer udara. Perak berperan sebagai elektroda untuk elektrolit solid NASICON. Beberapa parameter yang digunakan yaitu frekuensi pengujian sebesar 10 kHz sampai 1 Hz, dan temperatur pengujian yaitu 150-450°C dalam atmosfer nitrogen.

Hasil pengujian konduktivitas ion dapat dilihat dari gambar 4.26. dengan nilai konduktivitas sebenarnya dari sampel NASTi5, NASTi10 dan NASTi15 yaitu secara berturut-turut 1,10 x  $10^{-4}$  S/cm, 8,75 x  $10^{-5}$  S/cm, dan 9,87 x  $10^{-5}$  S/cm dalam temperatur kamar, sedangkan dalam pada temperatur 300°C berturut-turut yaitu 6,90 x  $10^{-2}$  S/cm; 5,50 x  $10^{-2}$  S/cm; dan 6,20 x  $10^{-2}$  S/cm.



**Gambar 4.26.** Konduktivitas ion dari NASTi5 (•), NASTi10 (Δ), dan NASTi15 (X) (Takahashi *et al.*, 1980).

Gambar. 4.26 juga menunjukkan ketergantungan suhu konduktivitas sistem NASTiX. Konduktivitas semua sebanding dengan nilai NASICON, meskipun perubahan dalam gradien lebih tajam. Perubahan gradien atau infleksi pada kurva konduktivitas cenderung tidak hanya dengan transisi fase, tetapi juga dengan



*intergrain* butir dari spesimen yang disinter. Sampel dengan kepadatan agak rendah atau dengan fase campuran seperti NASTiX menunjukkan perubahan gradien pada temperatur yang lebih tinggi. Didapatkan bahwa nilai konduktivitas ion akan meningkat dengan penurunan temperatur pengujian. Dari ketiga variasi yang ada menunjukkan hasil yang serupa.

Dari fakta-fakta ini, infleksi dalam kurva konduktivitas pada suhu tinggi untuk sampel sebelumnya dianggap terkait terutama dengan konduksi butir-intergrain. Dengan kata lain, bagian gradien rendah sesuai dengan konduksi butir dan bagian gradien tinggi sesuai dengan konduksi batas butir. Infleksi suhu rendah dalam kurva konduktivitas untuk sampel yang terakhir dianggap terkait terutama dengan transisi fase.

Penelitian lain oleh Pratiwi et al. tahun 2019 mempelajari penggunaan titanium oksida sebagai dopant sampel NASICON. Variasi penggunaan titanium berkisar pada 0%-6% mol. Metode sintesis sampel NASICON menggunakan metode solid state reaction. Bahan yang digunakan yaitu natrium karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), silika (SiO<sub>2</sub>), zirkonium oksida (ZrO<sub>2</sub>), ammonium dihydrogen fosfat (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) dan titanium oksida (TiO<sub>2</sub>). Material tersebut ditempatkan dalam crucible jar dan dimasukkan bola zirkonia dengan media pelarutan berupa etanol anhidrat, kemudian dilakukan milling dalam ball mill selama 2 jam. Setelah dilakukan ball milling produk berbentuk *slurry* dilakukan pengeringan pada temperatur 80°C selama 12 jam. Sampel dilakukan proses kalsinasi pada temperatur 1125°C selama 12 jam dengan laju pemanasan sebesar 2°C/menit. Hasil kalsinasi kemudian dilakukan milling dengan ball mill. Setelah pengeringan produk yang dihasilkan kemudian akan dibuat pelet dengan tekanan sebesar 160 MPa. Pelet akan disinter dengan temperatur 1175°C selama 12 jam dalam atmosfer udara bebas dengan laju pemanasan sebesar 1°C/menit. Pengujian yang akan dilakukan untuk mengetahui struktur dari sampel yaitu adalah XRD, EDX, dan SEM.

Gambar 4.27 menjelaskan bahwa NASICON (Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>) berhasil disintesis oleh doping Titanium 0-6%



mol. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa struktur dominan NASICON yang terbentuk adalah rombohedral. Paściak *et al.* menyatakan bahwa NASICON yang dibuat dengan metode *solid state reaction* memiliki struktur monoklinik setelah kalsinasi pada 1150°C selama 24 jam. Pernyataan itu terjadi pada penambahan Titanium 5%.



Gambar 4.27. Pola difraksi dari sampel hasil kalsinasi dengan *dopant* titanium 0-6% mol (Pratiwi *et al.*, 2019).

Hasil karakterisasi EDX yang disajikan pada Tabel 4.5 menunjukkan bahwa titanium telah berhasil didoping, tetapi titanium hanya dapat dideteksi pada 5 dan 6% Ti doping. Fase NASICON yang terbentuk dianalisis menggunakan perangkat vaitu  $Na_{5,27}O_{12}P_{2,5}Si_{0,5}Zr_{0,5}$ lunak untuk doping 0%. Na<sub>3</sub> 2O<sub>11</sub> 54P<sub>1</sub> 16Si<sub>1</sub> 84Zr<sub>1</sub> 68 untuk 5% doping dan Na<sub>5.28</sub>O<sub>12</sub>P<sub>2.5</sub>Si<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.94</sub> untuk doping 6%. Berdasarkan Tabel 4.5 setiap penambahan Titanium mengurangi kadar natrium, dan fosfor tetapi meningkatkan kadar zirkonia. Hipotesis awal adalah bahwa Titanium digunakan untuk menggantikan posisi zirkonia

# LAPORAN TUGAS AKHIR TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI

karena titanium memiliki kondisi sebagai elemen pengganti yang memiliki jari-jari zirkonia yang sedikit lebih kecil, yang terletak pada kelompok yang sama pada tabel periodik.

| Ungun  | Dopant TiO <sub>2</sub> (% mol) |       |       |  |  |
|--------|---------------------------------|-------|-------|--|--|
| Ulisur | 0                               | 5     | 6     |  |  |
| Na     | 1,98                            | 1,55  | 1,13  |  |  |
| Si     | 42,67                           | 49,02 | 41,73 |  |  |
| Zr     | 6,98                            | 7,12  | 14,36 |  |  |
| Р      | 13,85                           | 6,31  | 8,66  |  |  |
| 0      | 35,5                            | 35,33 | 33,26 |  |  |
| Ti     | -                               | 0,67  | 0,87  |  |  |

**Tabel 4.5.** Hasil Analisis EDX untuk NASICON dengan kandungan *dopant* 0%, 5%, 6% Ti (Pratiwi *et al.*, 2019)

Gambar 4.28 adalah hasil karakterisasi SEM yang menunjukkan morfologi permukaan pelet NASICON pada doping Ti 0% dan 6% sebelum dan sesudah proses sintering. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.28a, pelet NASICON dengan doping 0% sebelum disinter memiliki lubang di permukaan. Dalam doping Titanium 6% sebelum proses sintering (Gambar 4.28c), partikel mulai meleleh karena suhu kalsinasi yang tinggi (1125°C). Sementara itu setelah proses sintering permukaan pelet cenderung lebih rata (Gambar 4.28d) dan densifikasi lebih baik daripada doping Titanium 0%.





**Gambar 4.28.** Gambar SEM Titanium doped NASICON dengan pembesaran 10000X: a) 0% sebelum disinter b) 0% setelah disinter c) 6% sebelum disinter d) 6% setelah disinter (Pratiwi *et al.*, 2019).

Pengujian konduktivitas ion dilakukan dengan menggunakan pengujian EIS atau *electrochemical impedance spectroscopy*. Sebelum dilakukan pengujian EIS sampel akan dipersiapkan terlebih dahulu dengan melapisi sampel dengan pasta perak di kedua sisi dari sampel pelet kemudian sampel dipanaskan sampai temperatur 100°C selama 30 menit dalam atmosfer udara. Perak berperan sebagai elektroda untuk elektrolit solid NASICON. Beberapa parameter yang digunakan yaitu frekuensi pengujian sebesar 10 kHz sampai 1 Hz, dan temperatur pengujian yaitu 25°C dalam atmosfer udara bebas.



Hasil pengujian EIS diketahui pada tabel 4.6 bahwa secara berturut-turut dari *dopant* Ti 1-6% mol adalah sebagai berikut. **Tabel 4.6.** Konduktivitas Ionik NASICON dengan variasi *dopant* Titanium (Pratiwi *et al.*, 2019)

| Variabel (% mol Ti) | Konduktivitas (S/cm)     |
|---------------------|--------------------------|
| 1                   | 4,543 x 10 <sup>-6</sup> |
| 2                   | 3,567 x 10 <sup>-6</sup> |
| 3                   | 5,903 x 10 <sup>-6</sup> |
| 4                   | 7,567 x 10 <sup>-6</sup> |
| 5                   | 1,890 x 10 <sup>-5</sup> |
| 6                   | 5,897 x 10 <sup>-5</sup> |

Diketahui bahwa nilai konduktivitas ion tertinggi ada di dopant dengan kandungan 6% mol Ti sebesar 5,897 x  $10^{-5}$  S/cm dengan hasil SEM yang menunjukkan bahwa butiran saling melekat satu sama lain dan keberadaan pori-pori yang sedikit. Hal tersebut memiliki efek pada konduktivitas ion dimana ion natrium akan bermigrasi lebih mudah dalam medium kristal tersebut.

Penelitian lain mengenai efek penambahan dopant titanium dipelajari oleh Chen et al. tahun 2018 dan menggunakan metode sintesis solid state reaction. Variasi penambahan dopant titanium merujuk pada rumus molekul yang telah ditentukan yaitu Na<sub>3</sub>Zr<sub>2-</sub> <sub>x</sub>Ti<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> dengan nilai x bervariasi dari 0,1; 0,2; 0,3; dan 0,4. Bahan yang digunakan yaitu natrium Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, dan TiO<sub>2</sub>. 15% berat jumlah Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O berlebihan ditambahkan dalam prekursor untuk mengkompensasi volatilisasi natrium dan fosfor pada suhu tinggi. Semua material tersebut ditempatkan dalam crucible jar dan dimasukkan bola zirkonia dengan media pelarutan berupa etanol, kemudian dilakukan milling dengan ball milling kecepatan 300 rpm selama 6 jam. Setelah dilakukan ball milling produk berbentuk slurry akan dilakukan pengeringan dan kalsinasi pada temperatur 1100°C selama 9 jam. Hasil kalsinasi kemudian dilakukan milling kembali dengan ball mill kecepatan 300 rpm selama 6 jam. Produk yang dihasilkan



kemudian akan dibuat pelet berdiameter 13 mm di bawah tekanan 200 MPa. Pelet akan disinter dengan temperatur secara berturutturut 1100°C, 1150°C, 1175°C, 1200°C, 1225°C and 1250°C selama 4 jam dengan laju pemanasan sebesar 5°C/menit. Pengujian yang akan dilakukan untuk mengetahui struktur dari sampel yaitu adalah XRD, EDS, metode Archimedes dan SEM.

Semua variasi dari *dopant* Ti dalam NASICON ditemukan sebagai fase tunggal Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> seperti yang terlihat pada gambar 4.29, tidak ada fase lain yang terdeteksi. Pembelahan puncak pada sekitar 22,8° dimana pada puncak tersebut memiliki struktur monoklinik fase NASICON. Pola XRD semua variasi dapat di indeks ke struktur monoklinik (grup ruang C2/c) menurut PDF # 84-1200 (a = 15.6513 Å, b = 9.0550 Å, c = 9.2198 Å,  $\beta$  = 123.742 °, V = 1086.54 Å3)



Gambar 4.29. Pola difraksi sampel NASICON dengan *dopant* titanium dalam berbagai variasi (Chen *et al.*, 2018).

Chen *et al.* mempelajari mengenai penambahan titanium oksida sebagai doping dalam struktur NASICON. Senyawa lain selain NASICON muncul dalam keramik NASICON yang


didoping dengan x = 0,4, yang menunjukkan bahwa kandungan dopan memiliki pengaruh pada parameter kisi NASICON dan terjadi pengotor. Ketika jari-jari ionik dopan lebih kecil dari Zr<sup>4+</sup>, beberapa pengotor muncul karena distorsi kisi yang serius. Selain itu, dopan tidak dapat dimasukkan ke dalam kisi NASICON sepenuhnya, banyak pengotor muncul karena kelarutan yang terbatas dari doping dalam kisi NASICON. Variasi parameter kisi halus sebagai fungsi dari isi dopan digambarkan pada Gambar. 4.30. Untuk semua keramik NASICON yang diolah, tren perubahan a, b,  $\beta$  dan V hampir sama, tetapi c terbalik. Selanjutnya, parameter kisi bervariasi jelas dengan x≤0,3 dan sedikit berubah dengan x = 0,4. Karena jari-jari dopan yang berbeda dibandingkan dengan Zr<sup>4+</sup>, struktur diperluas ke arah c dan dikontrak dalam arah a dan b untuk substitusi Ti<sup>4+</sup>.



**Gambar 4.30.** Variasi parameter kisi sebagai fungsi jumlah doping. a (a); (b) b; dan (c) c (Chen *et al.*, 2018).

Pada gambar 4.31 terlihat hasil pengujian SEM, pori-pori yang lebih besar dapat terlihat yang terutama disebabkan oleh penguapan fase cair selama etsa termal. Dapat juga dilihat bahwa peningkatan kandungan dopan menyebabkan sedikit penurunan ukuran butir. Fasa Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dan fase ZrSiO4 yang berbentuk lathi atau serpihan terlihat dengan x = 0,4, yang konsisten dengan hasil XRD. Karena perbedaan sifat sintering antara fase Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dan fase Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>, pori-pori besar terbentuk dan kerapatan relatif. Dibandingkan dengan keramik NASICON yang tidak didoping, kepadatan relatif semua keramik NASICON yang



di doping memiliki peningkatan yang jelas dari 85% menjadi sekitar 92%.



Gambar 4.31. Hasil uji SEM sampel NASICON dengan *dopant* titanium di semua variasi (Chen *et al.*, 2018).

Pengujian konduktivitas ion dilakukan dengan menggunakan pengujian EIS atau electrochemical impedance spectroscopy. Sebelum dilakukan pengujian EIS sampel akan dipersiapkan terlebih dahulu dengan melapisi sampel dengan pasta perak di kedua sisi dari sampel pelet kemudian sampel dipanaskan sampai temperatur 550°C selama 30 menit dalam atmosfer udara dengan laju pemanasan sebesar 2°C/menit. Perak berperan sebagai elektroda untuk elektrolit solid NASICON. Beberapa parameter yang digunakan yaitu potensial yang di gunakan sebesar 0,01 V dengan frekuensi pengujian sebesar 1 MHz sampai 0,1 Hz, dan temperatur pengujian yaitu 50°C sampai 200°C dimana data pengujian akan diambil setiap 50°C dalam atmosfer udara bebas.

Hasil pengujian EIS didapatkan nilai konduktivitas dari tiap variasi *dopant* titanium. Secara berturut-turut nilai konduktivitas pada temperatur kamar (25°C) dari 0,1 sampai 0,4 yaitu 3,77 x 10<sup>-4</sup>; 3,43 x 10<sup>-4</sup>; 1,12 x 10<sup>-4</sup>; dan 7,19 x 10<sup>-5</sup> S/cm. Sedangkan pada temperatur 100°C yaitu secara berturut-turut adalah 2,71 x 10<sup>-3</sup>; 2,45 x 10<sup>-3</sup>; 2,22 x 10<sup>-3</sup>; dan 1,20 x 10<sup>-3</sup> S/cm. Total konduktivitas dari semua sampel pada temperatur 100°C memiliki nilai yang



lebih tinggi jika dibandingkan pada temperatur  $25^{\circ}$ C. konduktivitas menunjukkan nilai tertinggi dengan x = 0,1 dan menurun karena kandungan *dopant* meningkat.



Gambar 4.32. Plot Nyquist spektra impedansi pada 25°C NASICON doping titanium (Chen *et al.*, 2018).

Untuk elektrolit NASICON, resistansi total terdiri dari resistansi butir dan resistansi batas butir. Respons resistansi gabah dan resistansi batas butir masing-masing berada di wilayah frekuensi tinggi dan frekuensi menengah. Garis lurus yang miring di wilayah frekuensi rendah menunjukkan efek pemblokiran ion elektroda. Gambar 4.32 menunjukkan hasil pengujian EIS untuk sampel dengan perbedaan nilai komposisi doping yang diberikan. Semua sampel memperlihatkan respon setengah lingkaran awal, namun terjadi pergeseran frekuensi kearah kanan atau ke frekuensi yang rendah dengan penambahan doping.

Seperti diketahui bahwa konduktivitas total mewakili sifat elektrokimia yang melekat dan terutama dipengaruhi oleh geometri bottleneck. Pengaruh dopan berbeda pada konduktivitas *bulk* dapat



dibagi menjadi dua aspek. Pertama dan yang paling penting, dalam keadaan valensi dopan menurun, konduktivitas massal meningkat. Ini menyimpulkan bahwa keadaan valensi dopan yang lebih rendah bermanfaat untuk peningkatan konduktivitas. Kation valensi rendah yang menempati situs zirkonium akan mengurangi tolakan *coulombic* antara ion dopan dan ion natrium. Dengan interaksi elektrostatik yang lebih sedikit pada ion natrium, dibutuhkan energi yang lebih sedikit bagi ion untuk berdifusi di sekitar ion zirkonium. Oleh karena itu, peningkatan konduktivitas total dapat dilihat pada keramik NASICON yang didoping Ti<sup>4+</sup>.

Kedua, untuk menjaga netralitas muatan, kekosongan oksigen dan kekosongan zirkonium dibentuk dalam  $Zn^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ , dan Ti<sup>4+</sup> doping keramik NASICON. Ion Na<sup>+</sup> dapat dimigrasikan melalui celah dan *vacancy*. *vacancy* yang ditempati disediakan untuk migrasi ion Na<sup>+</sup>, sehingga dapat meningkatkan konduktivitas massal.

Energi aktivasi ionik ( $\Delta E$ ) dari semua keramik pada Gambar. 4.33 dihitung dari kemiringan garis pada sumbu (ln $\sigma$ T) pada 1000/T. Mereka adalah 0,40 eV, 0,40 eV, 0,36 eV, 0,37 eV dan 0,30 eV untuk keramik NASICON yang tidak didoping dan keramik NASICON yang didoping dengan masing-masing x = 0,1 mol Nb, Ti, Y, Zn





**Gambar 4.33.** Arrhenius plot total konduktivitas keramik NASICON yang didoping dengan x = 0,1 mol Nb, Ti, Y, Zn, dan keramik NASICON yang tidak terdoping sebagai fungsi dari suhu pengujian (Chen *et al.*, 2018).

Untuk keramik Na<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub>Nb<sub>0.8x</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>, Na<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>, Na<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12-0.5x</sub>, konduktivitas menunjukkan nilai tertinggi dengan x = 0,1 dan menurun karena kandungan dopan meningkat. Kenaikan dari konduktivitas ionik dari sampel NASICON dengan doping titanium juga dipengaruhi oleh keadaan permukaan dari sampel.

### **4.1.3.** Doping Ytrium (Y)

Material lain yang dapat digunakan sebagai doping terhadap NASICON adalah unsur ytria. Ytria berada dalam satu periode dengan zirkonium dalam tabel periodic unsur. Penggunaan ytria sebagai doping untuk material elektrolit padat telah banyak dipelajari. Jolley *et al.* tahun 2015 meneliti tentang penggunaan unsur aliovalen seperti Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, dan Zn<sup>2+</sup> terhadap struktur dan konduktivitas dari material elektrolit padat



tipe NASICON. Dalam *paper review* ini akan digunakan hanya *dopant* ytria sebagai bahan penelitian. *Dopant* yang digunakan berdasarkan perhitungan memiliki nilai x = 0,2, disesuaikan pula dengan rumus molekul yang ada yaitu Na<sub>3.2</sub>Zr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (M = Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>) dan Na<sub>3.4</sub>Zr<sub>1.8</sub>M<sub>0.2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>).

Bahan yang digunakan yaitu natrium karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), amorphous silika (SiO<sub>2</sub>), nanocrystalline zirkonium oksida (ZrO<sub>2</sub>), dinatrium fosfat (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) dan ytrium oksida (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Material tersebut ditempatkan dalam crucible jar dan dimasukkan bola zirkonia dengan pelarut berupa isopropanol, kemudian dilakukan milling dengan ball milling selama 24 jam. Setelah dilakukan milling produk berbentuk slurry dilakukan pengeringan pada temperatur 100°C. Kalsinasi sampel kemudian dilakukan pada temperatur 700°C dan 900°C dalam atmosfer udara bebas dengan laju pemanasan sebesar 5°C/menit. Hasil kalsinasi kemudian dilakukan milling dengan ball mill diantara dan setelah proses kalsinasi. Produk yang dihasilkan kemudian akan dibuat pelet dengan diameter 10 mm dalam tekanan 13.8 MPa. Pelet akan disinter dengan temperatur 1200°C selama 12 jam dengan laju pemanasan sebesar 5°C/menit. Pengujian yang akan dilakukan untuk mengetahui struktur dari sampel yaitu adalah XRD dan elemental analysis.

Pola XRD dari semua sampel diilustrasikan pada Gambar 4.34. Pola difraksi sampel dengan doping memiliki nilai sudut yang hampir sama dengan tanpa doping. Namun perbedaan yang signifikan yaitu turunnya intensitas puncak tertinggi di sampel dengan *dopant* ytria dan pemurnian pengotor berupa Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> di pola difraksi *dopant* ytria. Hal tersebut terlihat dari hilangnya puncak dari Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dalam pola difraksi sampel dengan *dopant* ytria.





Gambar 4.34. Pola difraksi dari *dopant* aliovalen dalam struktur NASICON (Jolley *et al.*, 2015).

Struktur kristal yang dihasilkan dari pengujian XRD terhadap sampel yang telah di doping dengan menggunakan vttrium memperlihatkan struktur monoklinik. Selain struktur monoklinik, puncak lain yang terdeteksi yaitu adanya zirkonia bebas di struktur kristal. Hal tersebut merupakan hal yang umum terjadi pada material NASICON dengan menggunakan metode sintesis berupa solid state reaction. Dari perhitungan data XRD menggunakan software Rietveld didapati dengan bahwa kemurnian dari sampel NASICON yang dihasilkan mencapai 90% dimana masih terdapat pengotor namun dengan jumlah yang rendah. fasa sekunder juga terlihat dari sampel yang dihasilkan namun penjelasan mengenai fasa sekunder tersebut tidak dijelaskan secara rinci dalam jurnal tersebut. Kelarutan dari unsur



ytria dalam NASICON juga telah diselidiki dimana nilai kelarutan dari ytria memiliki nilai paling rendah sehingga banyak ytria berada di luar struktur dan berada di permukaan sampel. Hal tersebut terjadi karena ytria dalam prekursornya berupa yttrium oksida memiliki ketahanan termal yang bagus sehingga dapat menahannya untuk bereaksi pada temperatur tinggi. Pengujian SEM yang digunakan untuk melihat butiran dari sampel NASICON yang telah disintesis sebelumnya memperlihatkan hasil berupa adanya pembatas yang besar di antara partikel NASICON, memiliki ukuran butir yang lebih kecil dari nilai rata-rata, dan menghasilkan ukuran butir yang bulat dibandingkan dengan sampel NASICON tanpa doping. Selain itu dari pengujian SEM didapati bahwa permukaan dari sampel NASICON memiliki porositas yang kecil.

Jelas bahwa deformasi sel satuan tergantung pada dopan. NASICON yang didoping-Y menunjukkan distorsi sel unit sekitar 50% lebih sedikit daripada NASICON yang tidak didoping pada 100 ° C serta distorsi keseluruhan yang lebih kecil dari kisi melalui transisi fase. Faktanya semua doping aliovalen dari posisi zirkonium menghasilkan pengurangan deformasi geser dari sel unit rombohedral di bawah transisi fase. Pengukuran DSC juga mengkonfirmasi bahwa doping NASICON mengurangi suhu transisi dari perubahan fasa. Pengurangan dalam transisi fase monoklinik-rombohedral dalam sampel NASICON adalah hasil dari doping posisi zirkonium dengan kation valensi yang lebih Namun, natrium rendah. posisi kosong diisi untuk mengkompensasi ketidakseimbangan muatan +3 dan +2 dopan valen di posisi zirkonium +4, dan ini juga bisa memiliki efek menstabilkan yang menurunkan suhu transisi fase. Pengurangan suhu transisi fase sebagai akibat dari substitusi aliovalen untuk zirkonium analog dengan fenomena yang diamati dalam substitusi fosfor aliovalen di NASICON. Kolombia mengamati bahwa ada gangguan statis yang lebih rendah di Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3x</sub>O<sub>12</sub> untuk 1,8 < x < 2.2, yang akhirnya menyebabkan distorsi sel unit monoklinik yang lebih besar dan peningkatan suhu transisi fase monoklinik-



rombohedral. Dengan demikian, stabilisasi struktur rombohedral dalam NASICON yang didoping dapat menjadi konsekuensi dari gangguan yang lebih besar pada kristal yang disebabkan oleh kadar Na<sup>+</sup> yang lebih tinggi dalam kisi, atau oleh ketidakcocokan jari-jari dopant pada posisi zirconium. Namun, ada lebih banyak variabel yang diperkenalkan melalui doping aliovalen dari posisi zirconium.

Dengan demikian, yitrium membantu menstabilkan fase rombohedral NASICON paling banyak pada suhu kamar. Ini bisa menunjukkan bahwa fase rhomobohedral dalam NASICON yang didoping juga dipengaruhi oleh stabilisasi fase prekursor zirkonia.  $Y_2O_3$  dikenal untuk menstabilkan struktur fluorit kubik ZrO<sub>2</sub>, yang dapat menyebabkan lebih sedikit distorsi sel unit NASICON pada pembentukan fase sehingga menstabilkan sel unit rombohedral yang tidak terdistorsi.

Analisis unsur pada tabel 4.7 menunjukkan susunan kimiawi dari pelet sampel yang disinter sesuai dengan nominal stoikiometri. Dibandingkan dengan sampel tanpa doping, sampel dengan doping ytria memiliki susunan kimiawi yang jauh dari nominal stoikiometri.

| Sampel | Nominal   | Temper   | Densi     | Aktual Stoikiometri  |
|--------|---|----------|-----------|--|
| Bumper | Stoikiomatri  | otur     | tos (0/2) | A Return Storkformetri   |
|        | Storkiometri  | atui     | tas (70   |  |
|        |   | sinterin | teori)    |  |
|        |   | g        |           |  |
| Undope | $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$                                   | 1200     | 96,1      | Na <sub>2.99</sub> Zr <sub>2.03</sub> Si <sub>2.07</sub> P <sub>0.92</sub> |
| d      |   |          |           | $O_{12}$   |
| NASIC  |   |          |           |  |
| ON     |   |          |           |  |
| Y-     | Na <sub>3.2</sub> Zr <sub>1.8</sub> Y <sub>0.2</sub> Si | 1200     | 99,2      | Na <sub>3.24</sub> Zr <sub>1.91</sub> Y <sub>0.09</sub> Si <sub>1.93</sub> |
| doped  | <sub>2</sub> PO <sub>12</sub>                           |          |           | $P_{1.02}O_{12}$   |
| NASIC  |   |          |           |  |
| ON     |   |          |           |  |

| Tabel 4.7. Temperatur sintering, Densitas teoretis, o | lan analisis |
|---|--------------|
| unsur WDS dari sampel NASICON (Jolley et al           | ., 2015)     |

93



Pengujian konduktivitas ion dilakukan dengan menggunakan pengujian EIS atau electrochemical impedance spectroscopy. Sebelum dilakukan pengujian EIS sampel akan dipersiapkan terlebih dahulu dengan melapisi sampel dengan pasta perak di kedua sisi dari sampel pelet kemudian sampel dipanaskan sampai temperatur 700°C selama 1 jam dalam atmosfer udara. Perak berperan sebagai elektroda untuk elektrolit solid NASICON. Beberapa parameter yang digunakan yaitu potensial yang di gunakan sebesar 0,01 V dengan frekuensi pengujian sebesar 5 MHz sampai 1 Hz, dan temperatur pengujian vaitu 25°C sampai 300°C dimana data pengujian akan diambil setiap 25°C dalam atmosfer udara bebas.



**Gambar 4.35.** Plot Nyquist sampel NASICON tanpa doping dan doping aliovalen valensi 3 (Jolley *et al.*, 2015)

Plot Nyquist (gambar 4.35) mengandung setengah lingkaran yang tidak terselesaikan dan terdefinisi dengan jelas untuk semua senyawa yang diselidiki. Setengah lingkaran frekuensi tinggi yang tidak direalisasi dikaitkan dengan transportasi ion dalam butir,



sedangkan semi-frekuensi rendah disebabkan oleh transportasi ion melintasi batas butir.

Hasil pengujian EIS didapatkan nilai konduktivitas dari sampel NASICON dengan *dopant* berupa ytria memiliki nilai konduktivitas *bulk* sebesar  $2.39 \times 10^{-3}$  S/cm, sedangkan konduktivitas total sebesar  $3,52 \times 10^{-4}$  S/cm. Total konduktivitas dari sampel NASICON dengan *dopant* ytria pada temperatur 25°C memiliki nilai yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan sampel NASICON tanpa doping di temperatur yang sama.

Substitusi Aliovalen meningkatkan konduktivitas Na<sup>+</sup> di NASICON sebagai hasil dari perubahan struktural dan optimalisasi kimia. Dengan mendoping situs zirkonium +4 dengan kation valensi lebih rendah, natrium dalam kisi harus ditingkatkan untuk mengimbangi ketidakseimbangan muatan. Struktur Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> memiliki satu situs Na<sup>+</sup> kosong per rumus molekul; dengan demikian, natrium tambahan yang ditambahkan ke NASICON yang didoping akan diharapkan untuk mengisi lokasi yang kosong

Peningkatan natrium dalam kisi sama dengan peningkatan densitas pembawa muatan. Jadi, masuknya ion natrium bergerak di jalur konduksi akan menghasilkan konduktivitas yang lebih tinggi. Meskipun peningkatan natrium dalam kisi meningkatkan konduktivitas, masih ada variabilitas dalam konduktivitas massal antara +3 dan +2 *valent-doped* NASICON. Dengan demikian, jarijari ionik dopan, variabel kritis lain yang memengaruhi struktur, memiliki dampak besar pada konduktivitas NASICON.

Penelitian lain mengenai penambahan *dopant* berupa ytria pada struktur NASICON dilakukan oleh Ruan *et al.* tahun 2017. Dalam penelitian tersebut dipelajari mengenai pengaruh substitusi zirkonia dalam struktur NASICON dengan menggunakan unsur logam tanah jarang yaitu lanthanum, neodymium, dan ytria terhadap kestabilan struktur dan konduktivitas ion dari struktur NASICON untuk aplikasi elektrolit padat. Dalam paper review ini akan dikhususkan membahas penambahan *dopant* ytria. Penambahan *dopant* tersebut sebesar 10% mol. Sintesis sampel NASICON menggunakan metode *solid state reaction*. Bahan yang



digunakan yaitu natrium karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), silika (SiO<sub>2</sub>), dihydrogen ammonium zirkonium oksida  $(ZrO_2)$ , fosfat Ytria oksida (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Material  $(NH_4H_2PO_4)$ dan tersebut ditempatkan dalam crucible jar, kemudian dilakukan milling dengan ball milling dengan kecepatan 400 rpm selama 24 jam. Produk hasil milling dilakukan pengeringan pada temperatur 80°C selama 12 jam. Sampel hasil pengeringan kemudian dikalsinasi pada temperatur 900°C selama 12 jam. Hasil kalsinasi kemudian dilakukan milling dengan ball mill. Sampel kemudian akan dibuat pelet berdiameter 10 mm dengan ketebalan sekitar 0,6-0,7 mm dalam tekanan sebesar 150 MPa. Pelet akan disinter dengan temperatur 1150°C. Pengujian yang akan dilakukan untuk mengetahui struktur dari sampel yaitu adalah XRD dan FESEM.

Gambar 4.36 menunjukkan pola difraksi XRD dari sampel NZSP murni dan doping unsur tanah jarang berupa  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  dan  $Y^{3+}$  setelah dilakukan sintering pada 1150°C. Puncak difraksi dari sampel yang didoping cocok dengan struktur NASICON pada umumnya, dimana hal tersebut dapat mengidentifikasikan pembentukan struktur NASICON setelah adanya bahan doping. Dibandingkan dengan NZSP yang tidak didoping, ada beberapa puncak ZrO<sub>2</sub> yang lemah pada sudut 28,2° dan 31,5° dalam pola XRD dari sampel yang didoping. Hal tersebut menunjukkan bahwa penggantian zirkonia oleh  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  dan  $Y^{3+}$  dapat mengurangi kandungan pengotor ZrO<sub>2</sub> dalam struktur kristal.



**Gambar 4.36.** Pola Difraksi XRD sampel NZSP sintering temperatur 1150 ° C,  $Na_{3+x}Zr_{2-x}M_xSi_2PO_{12}$ , x = 0 dan 0,1,  $M = La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  dan  $Y^{3+}$  (Ruan *et al.*, 2017).

Hasil yang didapatkan yaitu intensitas dari pengujian XRD berkurang jika dibandingkan dengan sampel tanpa doping. Hal tersebut selaras dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Jolley *et al.*, 2015 yang menyatakan bahwa kemurnian dari sampel NASICON meningkat dengan adanya doping. Hasil pengujian XRD juga memperlihatkan pola XRD yang serupa dengan sampel tanpa doping dengan beberapa puncak pengotor yang muncul pada nilai variasi nilai x lebih dari 0,4. Dalam pengujian SEM memperlihatkan hasil berupa permukaan yang melekat satu sama lain. Dengan kata lain bahwa butiran dari sampel mengalami pelelehan dengan naiknya temperatur yang mengakibatkan terjadinya pelekatan butir. Fasa cair ini juga dapat menurunkan kemampuan sinter dari material sehingga dapat menyebabkan pemadatan dalam temperatur tinggi. Dari hasil SEM



memadat dengan sempurna sehingga menghasilkan pori-pori pada sampel.

Gambar 4.37. menyajikan gambar SEM dari permukaan pelet NZSP murni dan *doped*-NZSP yang disintering pada temperatur 1150°C. Dapat dilihat bahwa ada perbedaan yang jelas antara sampel yang tidak di berikan *dopant* dan yang diberi *dopant*. Untuk pellet NZSP La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> dan Y<sup>3+</sup>, butiran kecil meleleh bersama dan berubah menjadi fase cair. Terlihat bahwa pada sampel tanpa doping butir yang terlihat memiliki ukuran yang besar jika dibandingkan dengan sampel dengan doping.



**Gambar 4.37.** Struktur mikro pada permukaan sampel pelet NZSP *undoped* dan La, Nd dan Y disintering pada 1150°C selama 6 jam. (a. NZSP; b. Y-NZSP; c. Nd-NZSP; d. La-NZSP) (Ruan *et al.*, 2017).

Pengujian konduktivitas ion dilakukan dengan menggunakan pengujian EIS atau *electrochemical impedance spectroscopy*. Sebelum dilakukan pengujian EIS sampel akan dipersiapkan terlebih dahulu dengan melapisi sampel dengan pasta perak di kedua sisi dari sampel pelet kemudian sampel dipanaskan sampai temperatur 550°C selama 30 menit dalam atmosfer udara.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN



Perak berperan sebagai elektroda untuk elektrolit solid NASICON. Beberapa parameter yang digunakan yaitu potensial yang di gunakan sebesar 5 mV dengan frekuensi pengujian sebesar 1 MHz sampai 0,1 Hz.



**Gambar 4.38.** Plot kompleks impedansi  $Na_{3+x}Zr_{2-x}M_xSi_2PO_{12}$ , x = 0 dan x = 0.1, M = La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup> (Ruan *et al.*, 2017).

Plot impedansi tipikal dari elektrolit padat tersusun dari daerah frekuensi tinggi, yang berisi dua setengah lingkaran sedikit cacat, dan daerah frekuensi rendah, yang berisi garis lurus miring. Setengah lingkaran frekuensi tinggi dikaitkan dengan respons intragranular atau *bulk* dari elektrolit padat. Perpotongan grafik, Rg, pada sumbu Z menunjukkan mengenai tahanan butir. Pencegatan pada daerah frekuensi menengah dikaitkan dengan resistensi batas butir ( $R_{gb}$ ) secara seri dengan impedansi intragranular. Jumlah  $R_g$  dan  $R_{gb}$  dianggap sebagai resistansi total dari elektrolit padat NZSP ( $R_t$ ).

Hasil pengujian EIS (gambar 4.38) didapatkan nilai konduktivitas dari sampel NASICON dengan *dopant* berupa ytria memiliki nilai konduktivitas *bulk* sebesar  $7,27 \times 10^{-4}$  S/cm,



sedangkan konduktivitas total sebesar 6,28 x  $10^{-4}$  S/cm. Total konduktivitas dari sampel NASICON dengan *dopant* ytria pada temperatur 25°C memiliki nilai yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan sampel NASICON tanpa doping di temperatur yang sama.

Dibandingkan dengan sampel NZSP yang di doping, substitusi elemen tanah jarang  $(Y^{3+})$  meningkatkan konduktivitas *bulk* dan total elektrolit NZSP sampai batas tertentu. Dengan mendoping situs Zr<sup>4+</sup> dengan unsur tanah jarang +3 valensi, natrium dalam kisi dapat ditingkatkan untuk mengkompensasi ketidakseimbangan muatan. Peningkatan natrium dalam kisi mengarah pada peningkatan kepadatan pembawa muatan, yang menghasilkan konduktivitas yang lebih tinggi.

Konduktivitas juga terkait dengan mobilitas ion Na<sup>+</sup> melalui struktur NASICON (*bottleneck*). Karena ukuran ion dari ion tersubstitusi Y<sup>3+</sup> (0,88 Å) lebih besar daripada Zr<sup>4+</sup> (0,72 Å), efek ukuran ion tersubstitusi pada *bottleneck* menyebabkan peningkatan konduktivitas oleh meningkatkan mobilitas ion Na<sup>+</sup>. Sampel yang didoping dengan Y<sup>3+</sup> yang memiliki nilai Rgb besar. Y-NZSP menunjukkan peningkatan kecil dalam konduktivitas, 6,28 × 10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>, dibandingkan dengan NZSP yang ditambahkan doping.

Penelitian lain mengenai efek penambahan *dopant* Ytria dipelajari oleh Chen *et al.* tahun 2018 dan menggunakan metode sintesis *solid state reaction.* Variasi penambahan *dopant* titanium merujuk pada rumus molekul yang telah ditentukan yaitu Na<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> dengan nilai x bervariasi dari 0,1; 0,2; 0,3; dan 0,4. Bahan yang digunakan yaitu natrium Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, dan Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 15% berat jumlah Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O berlebih ditambahkan dalam prekursor untuk mengkompensasi volatilisasi natrium dan fosfor pada suhu tinggi. Semua material tersebut ditempatkan dalam *crucible jar* dan dimasukkan bola zirkonia dengan media pelarutan berupa etanol, kemudian dilakukan *milling* dengan *ball milling* produk berbentuk *slurry* dilakukan pengeringan dan kalsinasi pada temperatur 1100°C selama 9 jam. Hasil kalsinasi kemudian dilakukan *milling* kecepatan



300 rpm selama 6 jam. Produk yang dihasilkan kemudian akan dibuat pelet berdiameter 13 mm di bawah tekanan 200 MPa. Pelet akan disintering dengan temperatur secara berturut-turut 1100°C, 1150°C, 1175°C, 1200°C, 1225°C and 1250°C selama 4 jam dengan laju pemanasan sebesar 5°C/menit. Pengujian yang akan dilakukan untuk mengetahui struktur dari sampel yaitu adalah XRD, EDS, metode Archimedes dan SEM.

Semua variasi dari *dopant* Y dalam NASICON ditemukan sebagai fase tunggal Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> seperti yang terlihat pada gambar 4.39, tidak ada fase lain yang terdeteksi. Pembelahan puncak pada sekitar 22,8° dimana pada puncak tersebut memiliki struktur monoklinik fase NASICON. Pola XRD semua variasi dapat di indeks ke struktur monoklinik (grup ruang C2/c) menurut PDF # 84-1200 (a = 15.6513 Å, b = 9.0550 Å, c = 9.2198 Å,  $\beta$  = 123.742 °, V = 1086.54 Å3)



Gambar 4.39. Pola difraksi sampel NASICON dengan *dopant* ytrium dalam berbagai variasi (Chen *et al.*, 2018).

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN



Senyawa lain selain NASICON muncul dalam keramik NASICON yang didoping dengan x = 0,4, yang menunjukkan bahwa kandungan dopan memiliki pengaruh pada parameter kisi NASICON dan terjadi pengotor. Ketika jari-jari ionik dopan lebih kecil dari Zr<sup>4+</sup>, beberapa kotoran muncul karena distorsi kisi yang serius. Ketika jari-jari ionik dopan lebih besar dari Zr<sup>4+</sup>, dopan tidak dapat dimasukkan ke dalam kisi NASICON sepenuhnya, banyak pengotor muncul karena kelarutan ion Y<sup>3+</sup> yang terbatas dalam kisi NASICON.

Perbedaan kecil dari parameter kisi keramik Na<sub>3</sub>Zr<sub>1.6</sub>Y<sub>0.4</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>11.8</sub> menunjukkan bahwa kelarutan keramik NASICON yang didoping  $Y^{3+}$  dibatasi pada 0,3 mol. Untuk keramik Na<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub> $Y_x$ Si<sub>2</sub>PO<sub>12-0.5x</sub>, beberapa ion  $Y^{3+}$  mengambil situs  $Zr^{4+}$  dari kisi Na<sub>3</sub> $Zr_2Si_2PO_{12}$ , beberapa mengambil situs  $Zr^{4+}$  dari kisi ZrSiO<sub>4</sub> dengan menaikkan jumlah  $Y^{3+}$  menjadi x = 0,3. Sementara menambahkan  $0.4 \text{ mol } Y^{3+}$  dalam komposisi. Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> menjadi fase utama dan Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> menjadi fase minor. Selanjutnya, parameter kisi bervariasi jelas dengan x<0,3 dan sedikit berubah dengan x = 0,4. Karena jari-jari dopan yang berbeda dibandingkan dengan Zr<sup>4+</sup>, struktur diperluas ke arah a dan b dan dikontrak dalam arah c untuk substitusi  $Y^{3+}$ .

Dibandingkan dengan keramik NASICON yang tidak didoping, kepadatan relatif semua keramik NASICON yang diolah memiliki peningkatan yang jelas dari 85% menjadi sekitar 92%. Gambar 4.40 menunjukkan mikrograf SEM dari penampang keramik NASICON yang telah dipoles dan dietsa secara termal. Dalam gambar tersebut pori-pori yang terlihat lebih besar yang terutama disebabkan oleh penguapan fase cair selama etsa termal. Dapat juga dilihat bahwa peningkatan kandungan *dopant* menyebabkan sedikit penurunan ukuran butir. Dapat juga dilihat bahwa peningkatan kandungan dopan menyebabkan sedikit penurunan ukuran butir. Fasa Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yang bergranulasi dan fase ZrSiO<sub>4</sub> yang berbentuk bilah terlihat dengan x = 0,4, yang konsisten dengan hasil XRD. Karena perbedaan sifat sintering antara fase Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dan fase Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>, pori-pori besar



terbentuk dan kerapatan relatif lebih rendah pada keramik  $Na_3Zr_{1.6}Y_{0.4}Si_2PO_{11.8}$ .



Gambar 4.40. Hasil Uji SEM sampel NASICON dengan *dopant* Ytria di semua variasi (Chen *et al.*, 2018)

Penguiian konduktivitas ion dilakukan dengan menggunakan pengujian EIS atau electrochemical impedance spectroscopy. Sebelum dilakukan pengujian EIS sampel akan dipersiapkan terlebih dahulu dengan melapisi sampel dengan pasta perak di kedua sisi dari sampel pelet kemudian sampel dipanaskan sampai temperatur 550°C selama 30 menit dalam atmosfer udara dengan laju pemanasan sebesar 2°C/menit. Perak berperan sebagai elektroda untuk elektrolit solid NASICON. Beberapa parameter yang digunakan yaitu potensial yang di gunakan sebesar 0,01 V dengan frekuensi pengujian sebesar 1 MHz sampai 0,1 Hz, dan temperatur pengujian yaitu 50°C sampai 200°C dimana data pengujian akan diambil setiap 50°C dalam atmosfer udara bebas.





**Gambar 4.41.** Plot Nyquist spektra impedansi pada 25°C NASICON doping yttrium (Chen *et al.*, 2018).

Untuk elektrolit NASICON, resistansi total terdiri dari resistansi butir dan resistansi batas butir. Respons resistansi gabah dan resistansi batas butir masing-masing berada di wilayah frekuensi tinggi dan frekuensi menengah. Garis lurus yang miring di wilayah frekuensi rendah menunjukkan efek pemblokiran ion elektroda. Gambar 4.41 menunjukkan hasil pengujian EIS dengan menampilkan plot Nyquist yang umum untuk sampel solid elektrolit. Semakin naiknya doping maka terjadi pergeseran grafik dimana nilai tahanan akan semakin meningkat.

Hasil pengujian EIS didapatkan nilai konduktivitas dari tiap variasi *dopant* titanium. Secara berturut-turut nilai konduktivitas pada temperatur kamar dari 0,1 sampai 0,4 yaitu 3,64 x  $10^{-4}$ ; 1,38 x  $10^{-4}$ ; 8,62 x  $10^{-5}$ ; dan 6,73 x  $10^{-6}$  S/cm. Sedangkan pada temperatur 100°C yaitu secara berturut-turut adalah 2,76 x  $10^{-3}$ ; 2,26 x  $10^{-3}$ ; 2,19 x  $10^{-3}$ ; dan 1,48 x  $10^{-4}$  S/cm. Total konduktivitas dari semua sampel pada temperatur 100°C memiliki nilai yang lebih tinggi jika dibandingkan pada temperatur  $25^{\circ}$ C.



konduktivitas menunjukkan nilai tertinggi dengan x = 0,1 dan menurun karena kandungan *dopant* meningkat

Dibandingkan dengan keramik NASICON yang tidak terdoping, konduktivitas massal keramik NASICON dan  $Y^{3+}$  meningkat. Tabel 4.8 memperlihatkan nilai konduktivitas sampel NASICON dengan doping ytria. Seperti diketahui bahwa konduktivitas massal mewakili sifat elektrokimia yang melekat dan terutama dipengaruhi oleh geometri *bottleneck*.

**Tabel 4.8.** Suhu sintering, konduktivitas ionik dan konduktivitas batas butir dan aktivasi energi konduktivitas dari bahan elektrolit NASICON yang didoping dan tidak (Chen *et al.* 2018)

| · · · · · | 6 1                | e .                | ,      | . ,         |
|-----------|--------------------|--------------------|--------|-------------|
| Sampel    | $\sigma_{g}$ (S    | σ (S               | E (eV) | Temperatur  |
|           | cm <sup>-1</sup> ) | cm <sup>-1</sup> ) |        | sinter (°C) |
| Nasicon   | 2,53 x             | 2,02 x             | 0,40   | 1250        |
|           | 10-4               | 10-4               |        |             |
| Y0,1      | 4,27 x             | 3,64 x             | 0,37   | 1250        |
|           | 10-4               | 10-4               |        |             |
| Y0,2      | 1,49 x             | 1,38 x             | 0,42   | 1225        |
|           | 10-4               | 10-4               |        |             |
| Y0,3      | 9,66 x             | 8,62 x             | 0,44   | 1200        |
|           | 10-5               | 10-5               |        |             |
| Y0,4      | 6,80 x             | 6,73 x             | 0,65   | 1175        |
|           | 10-6               | 10-6               |        |             |

Untuk keramik Na<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub>Nb<sub>0.8x</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>, Na<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>, Na<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12-0.5x</sub>, konduktivitas menunjukkan nilai tertinggi dengan x = 0,1 dan menurun karena kandungan dopan meningkat. konduktivitas *bulk*, di satu sisi, karena ukuran *bottleneck* untuk konduksi Na<sup>+</sup> secara langsung tergantung pada parameter kisi, volume sel satuan memiliki pengaruh besar pada pergerakan ion Na<sup>+</sup>. Volume sel unit optimal adalah sekitar 1089 Å<sup>3</sup>, volume yang terlalu besar atau terlalu kecil menyebabkan ukuran bottleneck yang tidak sesuai untuk dilewati ion Na<sup>+</sup>. Untuk konduktivitas



total, pengotor pada batas butir tidak diinginkan terhadap konduktivitas. Selain itu, jumlah batas butir meningkat karena ukuran butir menurun, sehingga konduktivitas batas butir berkurang.

Salah satu hal penting yang mempengaruhi konduktivitas ion dari elektrolit padat NASICON adalah bottleneck. Bottleneck merupakan adalah segitiga *pseudo*-heksagonal yang terdiri dari tiga atom O dalam tetrahedron (Si/P)O<sub>4</sub> dan oktahedron ZrO<sub>6</sub>. Bottleneck merupakan suatu penghalang dari pergerakan ion natrium dalam kristal. Dalam pengiriman muatan berupa ion natrium, harus melalui bottleneck untuk dapat berdifusi dalam kristal elektrolit padat NASICON. Ukuran dan bentuk dari bottleneck dalam struktur kristal NASICON sangat bergantung pada parameter kisi (Guin et al, 2015). Luasan area bottleneck yang dinyatakan oleh T1 dan T2 dalam gambar 4.42 dapat mengalami penambahan dan penurunan dimensi dimana hal tersebut mengindikasikan bahwa terjadi pelebaran atau penyempitan dalam parameter kisi kristal (Lu et al, 2018). Perubahan luasan bottleneck ini mempengaruhi dari nilai aktivasi energi difusi dari ion natrium dimana menurut hipotesis yang dikeluarkan oleh Losilla et al menyatakan bahwa dengan penurunan energi aktivasi secara linier dengan peningkatan luasan dari bottleneck.

Dalam review yang telah saya lakukan didapatkan bahwa dengan menggunakan doping skandium dapat menghasilkan nilai konduktivitas ion yang tertinggi yaitu 4 x  $10^{-3}$  S/cm. penambahan skandium ke dalam struktur NASICON terbukti dapat meningkatkan parameter kisi kristal NASICON. Pada penambahan unsur lain yaitu titanium didapatkan parameter kisi yang tertinggi di antara doping yang ditambahkan yaitu magnesium, cerium, skandium, yttrium. Namun titanium memiliki konduktivitas ion dibawah skandium. Salah satu alasan yang dapat diberikan untuk fakta tersebut yaitu karena kelarutan skandium yang besar dalam larupan padat NASICON jika dibandingkan dengan unsur lain. Hal tersebut disebabkan oleh ukuran atom dari skandium yang relatif lebih kecil (0,74 Å) dibandingkan dengan cerium (1,01 Å),



magnesium (0,86 Å), yttrium (1,04 Å), dan titanium (0,74 Å). Peningkatan kelarutan skandium tersebut akan menyebabkan skandium secara merata dapat menggantikan posisi zirkonium sehingga peningkatan tarikan elektrostatis antara zirkonium dan oksigen menjadi lebih besar. Peningkatan tarikan elektrostatis terjadi karena ukuran ion skandium yang relatif kecil sehingga jarak dari inti atom ke kulit terluar menjadi lebih pendek yang menyebabkan tarikan dari inti skandium ke atom oksigen menjadi lebih besar. Oleh sebab itu terdapat distorsi pada parameter kisi vang menyebabkan kenaikan parameter kisi. Selain itu skandium kemampuan sinter yang baik sehingga dapat memiliki menghasilkan morfologi sampel dengan sedikit batas butir dan kerapatan yang tinggi (Ma et al, 2016). Hal tersebut akan memudahkan ion natrium untuk berdifusi dalam kisi kristal NASICON.

Konduktivitas ion dalam elektrolit padat NASICON dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu energi aktivasi difusi (guin et al, 2015; Heetak et al, 2016), susunan kristal dan parameter kisi (Guin et al, 2015; Lu et al, 2018), konsentrasi ion pembawa muatan (Lu et al, 2018), cacat kristal dan konsentrasi cacat kristal (Lu et al, 2018; Heetak et al. 2016) dan ukuran bottleneck (Hong et al. 1976; Lu et al, 2018). Salah satu hal yang saya ambil dalam review saya ini yaitu faktor peningkatan parameter kisi terhadap peningkatan konduktivitas ion dari elektrolit padat NASICON. Hubungan antara parameter kisi dengan peningkatan konduktivitas ion ini dijelaskan dari struktur kristal yang dihasilkan dari sintesis NASICON. Dengan menggunakan unsur doping logam dimana umumnya unsur transisi, maka unsur-unsur tersebut akan menggantikan posisi atom zirkonium dalam kisi kristal NASICON. Penggantian zirkonium ini akan menyebabkan terjadinya distorsi kenaikan nilai parameter kisi karena terjadinya berupa ketidakseimbangan muatan dan distorsi di dalam kristal dan ukuran atom doping yang relatif lebih kecil dari atom zirkonium. Kenaikan parameter kisi ini akan menyebabkan penarikan kisi bottleneck sehingga terjadi pemanjangan di salah satu sisi dari bottleneck yang



menyebabkan peningkatan luasan *bottleneck*. Peningkatan luasan *bottleneck* akan berpengaruh salah satunya pada energi aktivasi dimana terjadi penurunan energi aktivasi. Hal tersebut sesuai dengan hasil beberapa penelitian (guin et al, 2015; Heetak et al, 2016; Hong et al, 1976; Lu et al, 2018; Song et al, 2016) dimana penelitian tersebut membahas hasil dari penambahan doping pada struktur NASICON. Dengan energi aktivasi yang relatif lebih rendah maka akan membuat ion natrium dapat lebih mudah berdifusi dalam kisi kristal NASICON yang menyebabkan terjadinya peningkatan konduktivitas ion natrium dalam elektrolit padat NASICON.



**Gambar 4.42.** Representasi *bottleneck* dengan segitiga T1 (merah) dan T2 (hitam) serta saluran jalannya ion natrium pada kristal solid elektrolit NASICON (Naqash et al., 2018)

Pengaruh penambahan doping terhadap struktur NASICON dibedakan menjadi 5 yaitu:

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

- Pertama, penurunan intensitas dari pengotor dalam struktur NASICON. Pengotor yang umum yaitu adalah ZrO<sub>2</sub>, dimana pengaruh tersebut disebabkan oleh kemampuan kristalisasi dari sampel NASICON yang meningkat sehingga menghasilkan kristal yang memiliki nilai kristalinitas tinggi. Nilai kristalinitas berhubungan dengan tatanan struktur dalam suatu sampel dimana dengan menambah doping ke dalam struktur NASICON akan menyebabkan tatanan dari atom dalam struktur menjadi lebih baik.
- Kedua, adanya distorsi berupa peningkatan parameter kisi dari kristal sampel NASICON. Mekanisme pemanjangan parameter kisi terdiri dari beberapa salah satunya yaitu ukuran ion dari bahan doping yang kecil sehingga menyebabkan terjadinya kenaikan gaya elektrostatis antara ion doping dengan kerangka NASICON berupa oksigen. Dengan naiknya gaya tersebut akan memaksa kisi parameter bertambah sehingga menyebabkan pemanjangan parameter kisi. Dari hasil review jurnal didapatkan bahwa dengan semakin kecil valensi akan menyebabkan peningkatan parameter kisi.
- Ketiga, munculnya fasa sekunder lain disebabkan oleh adanya bahan doping. Dengan adanya masukan bahan selain bahan sintesis NASICON akan membentuk fasa sekunder yang akan berkumpul di batas butiran sampel.
- Keempat, peningkatan luas *bottleneck* dari kisi NASICON. Kation valensi rendah yang menempati situs zirkonium akan mengurangi tolakan *coulombic* antara ion *dopant* dan ion natrium. Dengan interaksi elektrostatik yang lebih sedikit pada ion natrium, akan membutuhkan lebih sedikit energi bagi ion untuk melewati *bottleneck* di sekitar ion zirkonium.
- Kelima, penurunan temperatur transisi dari jenis kristal monoklinik ke rombohedral, dimana hal tersebut terjadi karena hasil dari doping situs zirkonium dengan kation valensi yang lebih rendah. Namun, situs natrium kosong diisi untuk mengkompensasi ketidakseimbangan muatan +3 dan +2



dopan valen di situs zirkonium +4, dan ini juga bisa memiliki efek menstabilkan yang menurunkan suhu transisi fase.

|          |        |              | 8 1 8        |               |  |
|----------|--------|--------------|--------------|---------------|--|
| Sampel   | a (Å)  | <b>b</b> (Å) | <b>c</b> (Å) | Sumber        |  |
| Skandium | 15,541 | 8,980        | 9,220        | Deng et al.   |  |
| Skandium | 15,693 | 9,072        | 9,184        | Ma et al.     |  |
| Titanium | 15,710 | 9,110        | 9,210        | Chen et al.   |  |
| Ytrium   | 15,703 | 9,080        | 9,222        | Jolley et al. |  |

| Tabel 4.9. | Parameter | Kisi Sam | pel Nasicon | dengan Do | ping |
|------------|-----------|----------|-------------|-----------|------|
|            |           |          | 1           | 0         | . 0  |

Hal penting dari keseluruhan doping yang telah di tambahkan ke struktur NASICON adalah pelebaran bottleneck yang terjadi hampir di seluruh sampel dengan berbagai penambahan unsur doping. Hal tersebut akan berdampak pada semakin mudahnya ion natrium dalam bermigrasi. Efek lain seperti pengaruh fasa sekunder tidak banyak dibahas pada beberapa jurnal karena kadar dari fasa sekunder itu sedikit dan tidak terlihat dalam pola difraksi XRD dan pengujian konduktivitas ion menggunakan EIS.



| Doning | Konduktivitas                              | sumber              |  |  |
|--------|--|---------------------|--|--|
| Dobild | ion  |                     |  |  |
| Ce     | 4,10 x 10 <sup>-2</sup>                    | Xie et al.,         |  |  |
|        | (300°C)                                    | 2016                |  |  |
| Ce     | 9,0 x 10 <sup>-4</sup> (25°C)              | Khakpour            |  |  |
| Mg     | $3,5 \times 10^{-3} (25^{\circ}\text{C})$  | Song <i>et al</i> . |  |  |
| Mg     | $2,05 \times 10^{-3} (25^{\circ}\text{C})$ | Samiee et al.       |  |  |
| Sc     | $4,0 \times 10^{-3} (25^{\circ}\text{C})$  | Ma et al.           |  |  |
| Sc     | $1 \ge 10^{-5} (25^{\circ}\text{C})$       | Deng et al.         |  |  |
| Ti     | 1,10 x 10 <sup>-4</sup> (25°C)             | Takahashi et        |  |  |
|        |  | al.                 |  |  |
| Ti     | 3,77 x 10 <sup>-4</sup> (25°C)             | Chen et al.         |  |  |
| Ti     | 5,89 x 10 <sup>-5</sup> (25°C)             | Pratiwi et al.      |  |  |
| Y      | 3,52 x 10 <sup>-4</sup> (25°C)             | Jolley et al.       |  |  |
| Y      | $6,28 \times 10^{-4} (25^{\circ}\text{C})$ | Ruan <i>et al</i> . |  |  |
| Y      | 3,64 x 10 <sup>-4</sup> (25°C)             | Chen et al.         |  |  |

# **Tabel 4.10.** Rangkuman Jenis Doping Beserta NilaiKonduktivitas Ion Tiap Sampel

### 4.2. Kritisasi Jurnal

*Paper review* ini digunakan sebanyak 12 jurnal dengan variasi bahan doping yang digunakan. Dari kedua belas jurnal tersebut memuat informasi mengenai hasil pengujian dalam pembuatan dan pengujian sampel NASICON dengan berbagai macam doping yang digunakan. Namun informasi yang disediakan tidak semua diberikan. Info mengenai panjang parameter kisi yang merupakan faktor yang berubah dari penambahan doping tidak ditampilkan secara jelas di semua jurnal. Hal tersebut mengakibatkan perbandingan efek penambahan doping terhadap parameter kisi tidak dapat dilakukan antar doping, namun hanya dilakukan pada jenis doping yang sama.

Rujukan sumber dari jurnal penelitian yang telah digunakan menggunakan penelitian yang terbaru sehingga dapat

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN



memudahkan penulis dalam mereview dan menggunakan data yang telah dipresentasikan dalam jurnal. Namun kelemahan yang ada yaitu detail data maupun prosedur yang dipaparkan terkesan dirampingkan atau dipersingkat sehingga penulis tidak dapat meniru atau menggunakan data tersebut pun dengan penjelasan yang kurang memadai bagi penulis sehingga menurut penulis tidak dapat dilakukan komparasi secara sebanding antara jurnal penelitian yang ada.

### BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

Adapun kesimpulan yang didapatkan dari paper review adalah sebagai berikut

- Pengaruh penambahan bahan doping ke dalam struktur NASICON membuat terjadinya perubahan struktur kristal dari monoklinik menuju rombohedral maupun sebaliknya. Perubahan tersebut terjadi karena adanya distorsi di struktur kristal. Peningkatan parameter kisi juga diketahui dari hasil perhitungan pola difraksi XRD. Peningkatan parameter merupakan akibat dari adanya penggantian posisi atom zirkonium dalam struktur kristal NASICON. Dengan nilai dari jari-jari ion masing-masing doping yang lebih kecil kecuali cerium menjadikan terjadinya penurunan ukuran kristal oktahedral sehingga mendistorsi parameter kisi menjadi lebih panjang.
- 2. Pengaruh penambahan doping terhadap konduktivitas ion dari sampel NASICON dipengaruhi oleh struktur dari kristal NASICON. Dengan semakin menurunnya gaya elektrostatis antara ion natrium dengan struktur oktahedral dalam kristal mengakibatkan jumlah dari tempat ion natrium akan bertambah, hal tersebut membuat pembawa muatan berupa ion natrium akan lebih banyak dalam satu satuan kristal. Semakin banyak ion pembawa muatan maka akan menghasilkan konduktivitas ion yang lebih besar. Nilai konduktivitas ion tertinggi ada pada sampel NASICON dengan doping berupa unsur skandium sebesar  $4.0 \times 10^{-3}$  S/cm pada temperatur kamar.



### 5.2. Saran

Adapun saran yang dapat diberikan dalam *paper review* ini yaitu adalah sebagai berikut.

- 1. Jurnal yang digunakan dapat diperbanyak sehingga sumber data pada paper review menjadi lebih beragam dan dapat ditinjau dari beberapa perspektif pengujian sehingga dapat menghasilkan keluaran paper review yang baik dan dapat diaplikasikan secara nyata.
- 2. Bahan doping yang digunakan dapat dikembangkan lebih banyak sehingga variasi dari bahan doping menjadi lebih beragam dan menghasilkan data yang valid.
- 3. Dari review mengenai penambahan doping ke dalam struktur NASICON, bahan yang memiliki nilai konduktivitas tinggi yaitu adalah skandium. Penelitian selanjutnya dapat menggunakan bahan tersebut agar didapat performa yang lebih baik.

### DAFTAR PUSTAKA

- A. Ignaszak, P. Pasierb, R. Gajerski, & S. Komornicki. 2005. "Synthesis and properties of Nasicon-type materials." *Thermochimica Acta* 426 (1-2): 7-14.
- A. Kruk, M. Mro' Zek, J. Domagała, T. Brylewski, & W. Gawlik. 2014. "Synthesis and Physicochemical Properties of Yttrium Oxide Doped with Neodymium and Lanthanum." *Journal of ELECTRONIC MATERIALS* 43 (9): 3611-3617.
- Adam G. Jolley, Daniel D. Taylor, Nathaniel J. Schreiber, and Eric
  D. Wachsman. 2015. "Structural Investigation of Monoklinik-Rombohedral Phase Transition in Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> and Doped NASICON." *Journal American Ceramic Society* 2902-2907.
- Akinc, Ozer Unal & Mufit. 1996. "Compresive Properties of Yttrium Oxide." *Journal of Communications of the American Ceramic Society* 79 (3): 805-808.
- Aldrich, Sigma. 2019. *Sigma Aldrich*. Diakses December 23, 2019. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/76 9282?lang=en&region=SG.
- —. 2019. Sigma Aldrich. Diakses December 23, 2019. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/nist19 4a?lang=en&region=SG.
- Ali Eftekhari, Dong-Won Kim. 2018. "Sodium-ion batteries: New opportunities beyond energi storage by litium." *Journal of Power Sources* 395: 336-348.
- Atsushi Fukunaga, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara, Koma Numata, Eiko Itani, Shoichiro Sakai, Koji Nitta, & Shinji Inazawa. 2014. "A safe and high-rate negative electrode for sodium-ion batteries: Hard carbon in NaFSA-C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>pyrFSA ionic liquid at 363 K." *Journal of Power Sources* 246: 387-391.



- Bingxing Xie, Danyu Jiang, Jian Wu, Tao Feng, Jinfeng Xia, & Hongqiang Nian. 2016. "Effect of substituting Ce for Zr on the electrical properties of NASICON materials." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 88: 104-108.
- Blomgren, George E. 2017. "The Development and Future of Litium Ion Batteries." *Journal of The Electrochemical Society* 164 (1): 5019-5025.
- Breeze, Paul. 2018. "Large-Scale Batteries." *Power System Energi Storage Technologies* 33-45.
- Chunwen Sun, Jin Liu, Yudong Gong, David P. Wilkinson, & Jiujun Zhang. 2017. "Recent advances in all-solid-state rechargeable litium batteries." *Nano Energi* 33: 363-386.
- Dan Chen, Fa Luo, Wancheng Zhou, Dongmei Zhu. 2018. "Influence of Nb<sup>5+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Y<sup>3+</sup> and Zn<sup>2+</sup> doped Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> solid electrolyte on its conductivity." *Journal of Alloys and Compounds*.
- Dipan Kundu, Elahe Talaie, Victor Duffort, & Linda F. Nazar. 2015. "The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energi Storage." *Angewandte Chemie International Edition* 54 (11): 3431-3448.
- Faulkner, Allen J. Bard & Larry R. 2001. *ELECTROCHEMICAL METHODS : Fundamentals and Applications*. 2nd. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Feng Zheng, Masashi Kotobuki, Shufeng Song, Man On Lai, Li Lu. 2018. "Review on solid electrolytes for all-solid-state litium-ion batteries." *Journal of Power Sources* 389: 198-213.
- Heetaek Park, Keeyoung Jung, Marjan Nezafati, Chang-Soo Kim, & Byoungwoo Kang. 2016. "Sodium Ion Diffusion in Nasicon (Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>) Solid Electrolytes: Effects of Excess Sodium." ACS Applied Materials & Interfaces 8 (41): 27814-27824.
- Hughes, Stephen W. 2005. "Archimedes revisited: a faster, better, cheaper method of accurately measuring the volume of small objects." *PHYSICS EDUCATION* 40 (5): 468-475.



- Huilin Pan, Yong-Sheng Hu & Liquan Chen. 2013. "Roomtemperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energi storage." *Energi & Environmental Science* 6 (8): 1754-5692.
- J.B. Goodenough, H.Y-P. Hong, & J.A. Kafalas. 1976. "Fast Na<sup>+</sup>ion transport in skeleton structures." *Materials Research Bulletin* 11 (2): 203-220.
- Jang-Yeon Hwang, Seung-Taek Myung d & Yang-Kook Sun. 2017. "Sodium-ion batteries: present and future." *Chemical Society Reviews* 46 (12): 3485-3856.
- Jinzhi Sheng, Han Zang, Chunjuan Tang, Qinyou An, Qiulong Wei, Guobin Zhang, Lineng Chen, Chen Peng, Liqiang Mai. 2016. "Graphene wrapped NASICON-type Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nanoparticles as a ultra-high rate cathode for sodium ion batteries." *Nano Energi* 24: 130-138.
- Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, A. D. Romig, Jr., Charles E. Lyman, Charles Fiori, Eric LHshin. 1992. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis : A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists. New York: Plenum Press.
- Joseph. I. Goldstein, H. Yahowitz, D. E. Newbury, E. Lilshin, J. W. Colby, & J. R. Coleman. 1975. *PRACTICAL SCANNING ELECTRON MICROSCOPY : Electron and Ion Microprobe Analysis*. 1st. New York: Plenum Press.
- Kalsoom Akhtar, Shahid Ali Khan, Sher Bahadar Khan, & Abdullah M. Asiri. 2018. "Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization." Dalam *Handbook of Materials Characterization*, disunting oleh Surender Kumar Sharma, 113-145. New York: Springer International Publishing.



electrolytes on sintering, microstructure and conductivity." *Electrochimica Acta* 337-347.

- Larisa S. Plashnitsa, Eiji Kobayashi, Yoshinori Noguchi, Shigeto Okada, Jin-ichi Yamaki. 2010. "Performance of NASICON Symmetric Cell with Ionic Liquid Electrolyte." *Journal of The Electrochemical Society* 157 (4): A536-A543.
- Lasia, Andrzej. 2014. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. 1st. New York: Springer Science+Business Media.
- Lee, Myeongkyu. 2016. X-RAY DIFFRACTION FOR MATERIALS RESEARCH : From Fundamentals to Applications. 1st. Oakville: Apple Academic Press, Inc & CRC Press.
- Leng, Yang. 2008. *MATERIALS CHARACTERIZATION* : *Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. 1st. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.
- Lvovich, Vadim F. 2012. *IMPEDANCE SPECTROSCOPY Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena.* 1st. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.,.
- Mojtaba Samiee, Balachandran Radhakrishnan, Zane Rice, Zhi Deng, Ying Shirley Meng, Shyue Ping Ong, & Jian Luo. 2017. "Divalent-doped Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> natrium superionic conductor: Improving the ionic conductivity via simultaneously optimizing the phase and chemistry of the primary and secondary phases." *Journal of Power Sources* 347: 229-237.
- Muhammad Rizal Afif, Lukman Noerochim, Vania Mitha Pratiwi. 2019. "Pengaruh Variasi Penambahan Litium Fluoride pada LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Sebagai Solid Electrolyte Baterai Ion Litium." *Jurnal ITS*.
- N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, Velchuri Radha, & M. Vithal. 2011. "A wideranging review on Nasicon type materials." *Journal of Materials Science* 46: 2821–2837.

119

- Nelson S. Bell, Cynthia Edney, Jill S. Wheeler, David Ingersoll, & Erik D. Spoerke. 2014. "The Influences of Excess Sodium on Low-Temperature NaSICON Synthesis." *Journal of the American Ceramic Society* 97 (12): 3744-3748.
- Obrovac, T. D. Hatchard & M. N. 2014. "Evaluation of Electrolyte Salts and Solvents for Na-Ion Batteries in Symmetric Cells." *Journal of The Electrochemical Society* 161 (10): 1748-1752.
- Ong, Balachandran Radhakrishnan & Shyue Ping. 2016. "Aqueous Stability of Alkali Superionic Conductors from First-Principles Calculations." *Frontiers in Energi Research* 4: 16-28.
- Ong, Steven M. Kurtz & Kevin. 2016. "Contemporary Total Hip Arthroplasty: Alternative Bearings." Dalam UHMWPE Biomaterials Handbook (Third Edition), disunting oleh Steven M. Kurtz, 72-105. Norwich: William Andrew Publishing.
- Orendorff, Christopher J. 2012. "The role of separators in litiumion cell safety." *The electrochemical society interface* 21 (2): 61-65.
- PubChem. 2019. *PubChem*. Diakses December 23, 2019. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Silicondioxide#section=Melting-Point.
- Qianli Ma, Marie Guin, Sahir Naqash, Chih-Long Tsai, Frank Tietz, and Olivier Guillon. 2016. "Skandium-Substituted Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) Prepared by a Solution-Assisted Solid-State Reaction Method as Sodium-Ion Conductors." *Chemistry of Material* 4821-4828.
- Qingsong Wang, Ping Ping, Xuejuan Zhao, Guanquan Chu, Jinhua Sun, Chunhua Chen. 2012. "Thermal runaway caused fire and explosion of litium ion battery." *Journal of Power Sources* 208: 210-224.
- R.J. Gaboriaud, F. Paumier, & B. Lacroix. 2016. "Disorder–order phase transformation in a fluorite-related oxide thin film:



In-situ X-ray diffraction and modelling of the residual stress effects." *Thin Solid Films* 601: 84-88.

- R.O Fuentes, F.M Figueiredo, F.M.B Marques, & J.I Franco. 2001. "Processing and electrical properties of NASICON prepared from yttria-doped zirconia precursors." *Journal of the European Ceramic Society* 21 (6): 737-743.
- Raymond A. Serway, John W. Jewett. 2004. *Physics for Scientists and Engineers.* 6th. Pacific Grove: Thomson Brooks/Cole.
- Reddy, David Linden & Thomas B. 2002. *Handbook of batteries*. 3rd. New York: McGraw-Hill Companies, Inc.
- Sahir Naqash, Frank Tietz, Elena Yazhenskikh, Michael Müller, & Olivier Guillon. 2019. "Impact of sodium excess on electrical conductivity of Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> + xNa2O ceramics." *Solid State Ionics* 336: 57-66.
- Shen Qiu, Xianyong Wu, Maoyu Wang, Marcos Lucero, Yan Wang, Jie Wang, Zhenzhen Yang, Wenqian Xu, Qi Wang, Meng Gu, Jianguo Wen, Yaqin Huang, Zhichuan J. Xu, Zhenxing Feng. 2019. "NASICON-type Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as a low-cost and high-rate anode material for aqueous sodiumion batteries." *Nano Energi* 64: 2211-2855.
- Shewnon, Paul. 2016. *Diffusion in Solids*. Cham: Springer International Publishing.
- Shufeng Song, Hai M. Duong, Alexander M. Korsunsky, Ning Hu, Li Lu. 2016. "A Na<sup>+</sup> Superionic Conductor for Room-Temperature Sodium Batteries." *Nature*.
- Samuel Reid, Sumaletha Narayanan, Shantel Butler, & Venkataraman Thangadurai. 2019. "Sintering excess sodium, and phosphorous temperature, dependencies on morphology and ionic conductivity of NASICON Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>." Solid State Ionics 331: 22-29.
- Suryanarayana, C. 2017. "Microstructure: An Introduction." Dalam Aerospace Materials and Material Technologies : Volume 2: Aerospace Material Technologies, disunting


oleh N. Eswara Prasad & R.J.H. Wanhill, 105-123. Singapore: Springer Singapore.

- Takehiko Takahashi, Katsumi Kuwabara and Masahiro Shibata. 1980. "solid-state ionics - conductivities of na+ ion conductors based on nasicon." *Solid State Ionics 1* 163-175.
- Todd M. Bandhauer, Srinivas Garimella, & Thomas F. Fuller. 2011. "A Critical Review of Thermal Issues in Litium-Ion Batteries." *Journal of The Electrochemical Society* 158 (3): 1-25.
- Vania Mitha Pratiwi, Agung Ari Wibowo, Widyastuti, Hariyati Purwaningsih, and Fakhri Akbar Maulana. 2019. "Characterization of NASICON Structure Prepared with Titanium Dioxide Doping for NOx Gas Sensor Application." *Materials Science Forum* 168-173.
- Wachsman, Adam G. Jolley & Gil Cohn & Gregory T. Hitz & Eric D. 2015. "Improving the ionic conductivity of NASICON through aliovalent cation substitution of Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>." *Ionics* 3031-3038.
- Yanli Ruan, Shidong Song, Jingjing Liu, Ping Liu, Bowen Cheng, Xiangyun Song, & Vincent Battaglia. 2017. "Improved structural stability and ionic conductivity of Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> solid electrolyte by rare earth metal substitutions." *Ceramics International* 43 (10): 7810-7815.
- Yingchun Lyu, Yuchen Liu, Zhuo-Er Yu, Na Su, Yang Liu, Wenxian Li, Qian Li, Bingkun Guo, Bin Liu. 2019. "Recent advances in high energi-density cathode materials for sodium-ion batteries." *Sustainable Materials and Technologies* 21.
- Yong Lu, Lin Li, Qiu Zhang, Zhiqiang Niu, & Jun Chen. 2018. "Electrolyte and Interface Engineering for Solid-State Sodium Batteries." *Joule* 2 (9): 1747-1770.



- Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara, Kozo Shinoda. 2011. X-Ray Diffraction Crystallography : Introduction, Examples and Solved Problems. 1st. New York: Springer Science.
- Yue Deng, Christopher Eames, Long H. B. Nguyen, Oliver Pecher, Kent J. Griffith, Matthieu Courty, Benoit Fleutot, Jean-Noël Chotard, Clare P. Grey, M. Saiful Islam, and Christian Masquelier. 2018. "Crystal Structures, Local Atomic Environments, and Ion Diffusion Mechanisms of Skandium-Substituted Sodium Superionic Conductor (NASICON) Solid Electrolytes." *Chemistry of Material* 2618-2630.
- Yumei Wang, Shufeng Song, Chaohe Xu, Ning Hu, Janina Molenda, & Li Lu. 2019. "Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery–A short review." *Nano Materials Science* 1 (2): 91-100.
- Zainul, Rima Jumalia & Rahadian. 2019. "Natrium Karbonat : Termodinamika dan Transport Ion." *INA-Rxiv*.

## LAMPIRAN

Lampiran 1 : Data XRD dari sampel yang telah dilakukan yaitu dengan doping ytria dengan kadar 1-5% mol.





(Halaman ini sengaja dikosongkan)



## UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada semua pihak yang telah ikut berperan serta terhadap penulisan tugas akhir ini. Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

- 1. Kedua Orang tua penulis, Ahmad Basyuni dan Eva Mustika semangat dan nasehat yang sangat berguna dalam keberhasilan penulis.
- 2. Rekan Seperjuangan dalam hal pengerjaan Tugas Akhir laboratorium fisika material dan material inovatif menjadi tempat yang nyaman bagi penulis untuk mendapatkan inspirasi dan menemani di kala suntuk.
- 3. Teman-teman Mahasiswa Angkatan 2016 (MT18) yang memberikan sebuah sentuhan kehangatan layaknya keluarga.
- 4. Saudara pengembara di jalan keilmiahan dan pendiri utama dari Material Research Club yaitu Ghozi, Kepinbob, Zizi, dan Bobby yang merupakan teman terbaik dalam berdiskusi segala hal.
- 5. Teman-teman Elkhazzanta di Surabaya Farah, Boim, Usaham, Naufal, Yusron yang selalu menemani di kala sepi.
- 6. Spesial untuk sobat julid yaitu Farah dan Ami yang selalu hadir di kala penulis membutuhkan waktu untuk berdiskusi mengenai gosip terbaru.
- 7. Seluruh Dosen dan karyawan, serta Mahasiswa DTM yang tak pernah menyerah untuk DTM FTI-ITS yang terbaik.
- 8. Seluruh pihak yang telah memberikan kontribusi atas penulisan Tugas Akhir ini.
- 9. Kepada diri sendiri, terima kasih telah berjuang dalam menyelesaikan tugas akhir ini dan berjuang untuk bisa mencapai gelar sarjana teknik.

## 126 LAPORAN TUGAS AKHIR TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI



Penulis menyadari bahwa dalam penulisan Tugas Akhir ini masih terdapat kekurangan, namun dibalik itu terdapat niat tulus untuk berbagi pengetahuan bagi sesama. Penulis berharap bahwa laporan ini dapat bermanfaat bagi penulis sendiri dan pembaca. Surabaya, Juli 2020 Penulis

## **BIODATA PENULIS**



Penulis bernama Fakhri Akbar Maulana lahir di Brebes, 04 Februari 1998 dari ayah bernama Ahmad Basyuni dan ibu bernama Eva Mustika. Penulis adalah anak pertama dari tiga bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SD Negeri Kedungbokor 01, lalu MTs Negeri 2 Brebes, lalu MAN Insan Cendekia Gorontalo. Penulis melanjutkan pendidikan di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Departemen Teknik

Material dan Metalurgi. Semasa kuliah penulis aktif di berbagai kegiatan intra dan ekstra kampus antara lain pernah menjadi Staff Syiar LDJ Ash – Haabul Kahfi 17/18, Ketua Departemen Syiar LDJ Ash – Haabul Kahfi 18/19, Koordinator laboratorium Kimia Material 17/18, coordinator laboratorium Fisika Material 19/20 dan Founder Material Research Club (MRC). Selain itu penulis juga memiliki pengalaman kerja praktisi di PT. Krakatau Steel Tbk. Sebagai tugas akhir, penulis mengambil topik pengembangan elektrolit baterai ion natrium.

No HP: +6285786099822

Email : fakhribara98@gmail.com