

SINTESIS BAHAN YSZ (*YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA*, Y_2O_3 - ZrO_2) DENGAN METODE REAKSI PADATAN DAN KARAKTERISASINYA

Galih Putra Drantou Munggaran¹, Dian Fitriyani¹ dan Abu Khalid Rivai²

¹Jurusan Fisika-Universitas Andalas, Limau Manis, Padang 25163

²Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir-BATAN, Kawasan PUSPIPTEK Gedung 71,
Tangerang Selatan, Banten

E-mail: g4lih_putra@yahoo.co.id

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis bahan YSZ (*Yttria Stabilized Zirconia*, ZrO_2 - Y_2O_3) dengan metode reaksi padatan (*solid state reaction*) yaitu melalui proses penggerusan. Proses pemaduan bahan YSZ dilakukan dengan mencampurkan serbuk yttria dan zirkonia yang digerus bersama-sama selama 5 jam dengan komposisi Y_2O_3 dan ZrO_2 (4,5:95,5 dan 8,0:92,0) % mol. Setelah itu serbuk paduan dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 3 jam, kemudian dikompaksi pada tekanan 4000 psi dan sintering pada temperatur 1300°C selama 3 jam. Selanjutnya, sampel digerus dan dikalsinasi kembali pada temperatur 500°C selama 3 jam, dikompaksi pada tekanan ~14.600 psi dan sintering pada temperatur 1400°C selama 3 jam. Identifikasi fasa dari senyawa yang terbentuk, pengamatan morfologi dan konduktivitas ionik pada sampel hasil sintesis tersebut dilakukan berturut-turut dengan menggunakan XRD spektroskop, SEM-EDS dan LCR meter. Hasil analisis menunjukkan bahwa telah berhasil terbentuk YSZ pada bahan hasil sintesis untuk kedua komposisi YSZ. Hal ini ditunjukkan dengan teridentifikasinya fasa kubik yang mendominasi pada bahan YSZ yang dihasilkan walaupun masih teridentifikasi sebagian kecil fasa monoklinik zirkonia. Lebih lanjut lagi, nilai konduktivitas ionik yang diperoleh cukup baik yang menunjukkan bahan YSZ yang terbentuk. Nilai ini meningkat dengan bertambahnya temperatur dan komposisi yttria sesuai dengan karakteristik ionik pada padatan.

Kata kunci: YSZ, yttria, zirkonia, sensor oksigen, *solid oxide fuel cell*, penggerusan

ABSTRACT

The synthesis of YSZ materials (Yttria Stabilized Zirconia, ZrO_2 - Y_2O_3) have been done with solid state reaction method through the mixing process with grinding technique. The process of grinding was done by mixing yttria and zirconia powders and grinded for 5 hours with composition Y_2O_3 and ZrO_2 (4.5:9.5 and 8.0:92.0) mol%. Afterward, the mixed powder was calcinated at temperature of 500°C for 3 hours, compaction at pressure of 4,000 psi and then sintered at temperature of 1,300°C for 3 hours. Furthermore, samples were grinded again, calcinated at temperature of 500 °C for 3 hours, compaction at pressure of ~14,600 psi and sintering at temperatures of 1400 °C for 3 hours. Identification of the phase transformation and crystals, microstructure, morphology and ionic conductivity were tested using XRD Spectroscope, SEM-EDS and LCR meter, respectively. The results show that YSZ was successfully formed for both samples. It was revealed by the identification of dominated cubic phase for both samples even view peaks of monoclic phase of zirconia was still found. Furthermore, the ion conductivity values was relatively good which show the formation of YSZ. The ionic conductivity values increas with increasing of temperature and composition of yttria in accordance with the characteristics of ionic in solids .

Keywords: YSZ, yttria, oxygen sensor, solid oxide fuel cell, grinding

I. PENDAHULUAN

Zirkonium dioksida (ZrO_2) atau yang disebut dengan zirkonia adalah bahan keramik yang penting karena memiliki kekuatannya yang tinggi dan titik lebur yang sangat tinggi (2700°C). Selain itu, bahan zirkonia juga memiliki konduktivitas ion oksigen, konduktivitas termal yang rendah, fleksibilitas yang tinggi, dan ketahanan terhadap korosi (Rivai dan Takahashi, 2010). Zirkonia telah digunakan sebagai pompa oksigen, sensor oksigen, sel bahan bakar (*fuel cell*), lapisan penghalang termal (*thermal barrier coatings*), dan aplikasi temperatur tinggi lainnya (Shackelford dan Doremus, 2008). Beragamnya aplikasi zirkonia ini berkaitan dengan sifat-sifat khusus dan kemampuan yang dimilikinya.

Zirkonia murni memiliki struktur yang tidak stabil dalam fungsi temperatur, karena zirkonia murni memiliki tiga macam struktur kristal pada temperatur yang berbeda. Pada

temperatur 1150°C material zirkonia dengan struktur monoklinik ($m\text{-ZrO}_2$) pada temperatur di bawahnya berubah menjadi struktur tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$), struktur ini merupakan intermediet antara struktur monoklinik dan kubik. Struktur kubik zirkonia ($c\text{-ZrO}_2$) hanya ada pada temperatur di atas 2370°C (Tonejc dkk., 1999). Untuk berbagai aplikasi termasuk zirkonia digunakan dalam keadaan stabil (*stabilized state*). Hal ini karena zirkonia memiliki ketangguhan mekanik yang dimiliki pada fasa tetragonal atau untuk konduktivitas ionik yang tinggi pada fasa kubik (Shackelford dan Doremus, 2008). Untuk proses stabilisasi zirkonia, biasanya zirkonia ditambahkan dengan oksida lain seperti MnO, NiO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Y₂O₃, dan Ce₂O₃. Bila zirkonia dicampur dengan bahan oksida lain, maka fasa tetragonal dan fasa kubik zirkonia menjadi stabil pada temperatur ruang.

Zirkonia yang telah distabilkan oleh yttria disebut YSZ (*Yttria Stabilized Zirconia*). Penambahan yttria pada zirkonia mengakibatkan pergantian beberapa ion Zr⁴⁺ dalam kisi zirkonia dengan ion Y³⁺ (Shakthinathan dkk, 2012). Hal ini menghasilkan kekosongan oksigen karena tiga ion O²⁻ dari yttria menggantikan empat ion O²⁻ pada zirkonia. Kondisi ini memungkinkan pergerakan ion-ion O²⁻ pada temperatur yang cukup untuk menghasilkan energi bagi ion-ion tersebut bergerak. Hasil penambahan yttria pada zirkonia dalam stabilisasi fasa tetragonal terjadi pada konsentrasi dopan yang lebih rendah (untuk ketangguhan mekanik) atau fasa kubik pada konsentrasi dopan yang lebih tinggi (untuk konduktivitas ionik tinggi) pada temperatur kamar (Shackelford dan Doremus, 2008). Dalam rentang 2-3% mol yttria, jenis struktur mikro hasil doping zirkonia ini disebut sebagai *Tetragonal Zirconia Polycrystals* (TZP). Zirkonia yang mengandung 5% sampai dengan 7% mol yttria disebut *Partially Stabilized Zirconia* (PSZ), dan > 7% mol yttria disebut *Cubic Stabilized Zirconia* (CSZ) (Kim, 2004)

Pengembangan bahan YSZ telah dilakukan dengan berbagai metode sintesis dan salah satunya adalah metode fisika (*solid state reaction*). *Solid state reaction* khususnya proses pemaduan dengan penggerusan memiliki kelebihan yaitu relatif sederhana bila dibandingkan dengan metode yang lainnya. Metode ini merupakan metode yang paling banyak digunakan untuk sintesis bahan anorganik dengan mengikuti rute yang hampir universal, yakni melibatkan pemanasan berbagai komponen pada temperatur tinggi selama periode yang relatif lama (Ismunandar, 2006). Tingkat dispersi dan pencampuran merupakan hal penting untuk mekanisme *solid state reaction* secara keseluruhan. Dalam kasus yang mana dua partikel terlibat dalam *solid state reaction*, partikel-partikel yang tidak dekat tidak akan bereaksi, sedangkan partikel-partikel yang dekat akan mengalami *solid state reaction* dengan mudah. Hal ini disebabkan fakta bahwa kation dan/atau anion dari satu struktur harus berpindah, atau bertukar oleh beberapa mekanisme ke struktur lain untuk membentuk senyawa yang baru (Ropp, 2003).

Adapun tujuan penelitian ini adalah mensintesis bahan YSZ dengan metode *solid state reaction* melalui proses pemaduan dengan penggerusan yang komposisi bahannya adalah 4,5% mol Y₂O₃ – 95,5% mol ZrO₂ dan 8% mol Y₂O₃ – 92,0% mol ZrO₂, dan karakterisasi bahan yang diperoleh serta pengaruh masing-masing komposisi tersebut. Bahan hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan XRD (*X-ray Diffraction*), SEM-EDS (*Scanning Electron Microscope-Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*), dan LCR (*L-inductance, C-capacitance, R-resistance*) meter.

II. METODE

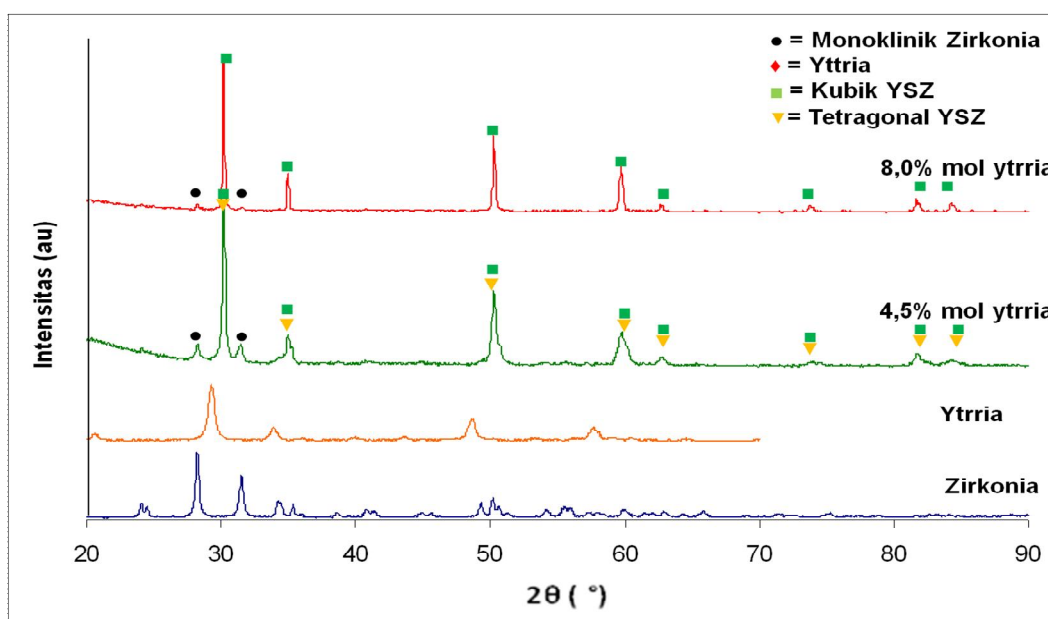
Sintesis bahan YSZ (*Yttria Stabilized Zirconia*, ZrO₂-Y₂O₃) dilakukan melalui proses pemaduan dengan penggerusan menggunakan bahan dasar serbuk Y₂O₃ dan ZrO₂ dalam skala nano (*nano-sized*). Proses pemaduan dengan penggerusan bertujuan untuk menghomogenkan serbuk Y₂O₃ dan ZrO₂ menggunakan mortar dan alu. Serbuk Y₂O₃ dan ZrO₂ yang telah ditimbang dengan komposisi 4,5% mol Y₂O₃ – 95,5% mol ZrO₂ dan 8% mol Y₂O₃ – 92,0% mol ZrO₂ kemudian dimasukkan ke dalam mortar yang telah dibersihkan. Setelah itu mortar yang telah berisi serbuk Y₂O₃ dan ZrO₂ ditambahkan cairan *toluena* secukupnya agar pada saat penggerusnya serbuk tidak bertebaran. Serbuk Y₂O₃ dan ZrO₂ digerus bersama-sama selama 5 jam kemudian dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 3 jam setelah itu dikompaksi dengan tekanan 4000 psi dan disintering pada temperatur 1300°C selama 3 jam. Selanjutnya, sampel

digerus dan dikalsinasi kembali pada temperatur 500°C selama 3 jam. Pengulangan penggerusan ini dilakukan dengan tujuan agar tingkat kehomogenan hasil sintesis meningkat. Selanjutnya serbuk paduan dikompaksi pada tekanan 14.600 psi dengan *dies* berdiameter 1,1 cm sehingga terbentuk pelet dan kemudian disintering pada temperatur 1400°C selama 3 jam. Analisis hasil dilakukan pada bagian tampang lintang pelet. Bagian tampang lintang didapat dengan memotong pelet yang sudah mengalami sintering dengan menggunakan alat *automatic cutting machine*. Identifikasi fasa dari senyawa yang terbentuk, pengamatan morfologi, dan konduktivitas ionik pada sampel hasil sintesis tersebut dilakukan berturut-turut dengan menggunakan XRD spektroskop, SEM-EDS dan LCR meter.

III. HASIL

3.1 Analisis Hasil XRD

Karakterisasi XRD digunakan untuk mengetahui struktur kristal dan fasa dari pelet yang telah mengalami sintering pada temperatur 1400°C. Sebagai acuan analisis, bahan dasar yaitu serbuk zirkonia dan serbuk yttria juga dikarakterisasi dengan menggunakan XRD. Karakterisasi menggunakan XRD dilakukan dengan rentang sudut 2θ yaitu $20^\circ - 90^\circ$. Selanjutnya identifikasi fasa pelet dan bahan dasar dilakukan dengan menganalisis pola difraksi yang dihasilkan XRD dan membandingkan grafik pola difraksi yang didapat dengan data JCPDS. Grafik pola difraksi serbuk bahan dasar dan pelet setelah mengalami proses sintering 1400°C ditunjukkan pada Gambar 1.

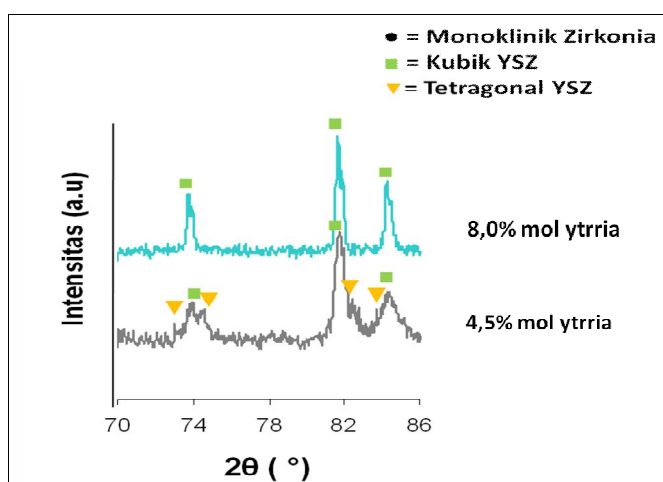


Gambar 1 Pola difraksi XRD serbuk bahan dasar dan pelet bahan YSZ pada komposisi 4,5% dan 8,0 % mol yttria.

Pola difraksi serbuk zirkonia sesuai dengan data JCPDS nomor 72-1669 dengan struktur kristal monoklinik dan kisi primitif. Untuk pola difraksi serbuk yttria sesuai dengan data JCPDS nomor 71-0099 dengan struktur kristal kubik dan kisi berpusat badan (*body-centered*). Pola difraksi yang dihasilkan XRD dari bahan dasar yang digunakan yaitu serbuk zirkonia dan serbuk yttria sesuai dengan data JCPDS, sehingga dapat disimpulkan bahwa serbuk zirkonia dan yttria yang digunakan memiliki kemurnian yang relatif baik. Pola difraksi yang dihasilkan juga menunjukkan tidak adanya puncak-puncak selain lain dari zirkonia dan yttria.

Berdasarkan Gambar 1, pola difraksi pelet dengan komposisi 4,5% mol yttria menunjukkan sudah terbentuknya puncak-puncak YSZ yang didominasi oleh puncak-puncak tetragonal dan kubik. Namun, puncak-puncak monoklinik zirkonia dalam pola difraksi tersebut masih teridentifikasi. Adapun pola difraksi pelet komposisi 8,0% mol yttria menunjukkan bahwa bahan tersebut didominasi oleh struktur kubik walaupun masih munculnya puncak-

puncak kecil monoklinik zirkonia. Ada pun pola difraksi pelet yang teridentifikasi tetragonal YSZ sesuai dengan data JCPDS nomor 89-9068 dan kubik YSZ sesuai dengan data JCPDS nomor 89-9069. Pada pola difraksi XRD fasa tetragonal YSZ sulit untuk dibedakan dengan fasa kubik YSZ, karena puncak-puncak tetragonal YSZ berhimpit dengan puncak-puncak kubik YSZ (Syarif, dkk., 2010). Identifikasi XRD untuk membedakan fasa tetragonal dan kubik YSZ harus dilakukan pada sudut 2θ lebih besar dari 70° . Gambar 2 menunjukkan pola difraksi pelet setelah sintering 1400°C dengan rentang sudut 2θ yaitu $70^\circ - 86^\circ$.



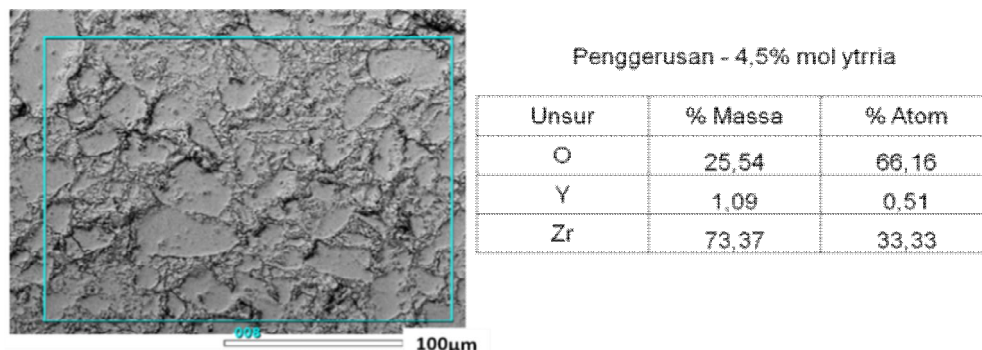
Gambar 2 Pola difraksi pelet bahan YSZ dengan rentang sudut 2θ ($70^\circ-86^\circ$) komposisi 4,5% dan 8,0 % mol yttria.

Fasa tetragonal terdapat pada pola difraksi pelet dengan komposisi yttria 4,5% mol, tetragonal terlihat jelas dengan munculnya puncak pada sudut $73,017^\circ$ dan $74,439^\circ$ serta adanya pelebaran di sekitar puncak fasa kubik pada sudut $81,669^\circ$ dan $84,268^\circ$. Sedangkan pada pelet dengan komposisi yttria 8,0% mol hanya menunjukkan fasa kubik yaitu pada sudut $73,745^\circ$, $81,669^\circ$ dan $84,268^\circ$ karena tidak adanya muncul puncak lain atau pun pelebaran puncak.

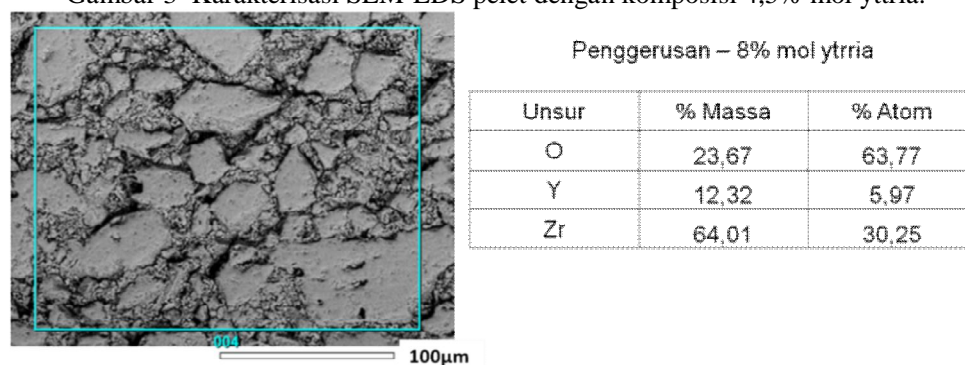
Berdasarkan diagram fasa untuk sistem ZrO_2 dan Y_2O_3 (Sillassen, 2010) penambahan 4,5% mol yttria, paduan akan memiliki fasa monoklinik dan fasa kubik pada temperatur ruang untuk perlakuan temperatur sintering 1400°C . Namun, pada pola difraksi pelet dengan komposisi 4,5% mol yttria menunjukkan terdapatnya fasa tetragonal. Adanya fasa tetragonal pada komposisi 4,5% mol yttria pada temperatur ruang adalah fasa tetragonal *non-transformable*, yaitu fasa tetragonal yang tidak akan berubah ke struktur monoklinik ketika proses pendinginan. Fasa tetragonal *non-transformable* terbentuk ketika terjadi laju pendinginan yang tinggi (*high cooling rate*) (Petorak, 2007). Penambahan 8,0% mol yttria mengakibatkan paduan akan memiliki fasa kubik saja pada temperatur ruang, untuk perlakuan temperatur sintering 1400°C . Hal ini menunjukkan bahwa hasil teknik penggerusan bahan YSZ ini secara umum cukup efektif untuk mendapatkan bahan YSZ fasa kubik pada temperatur ruang. Hasil analisis juga menunjukkan bahwa masih terdeteksi puncak-puncak kecil dari fasa monoklinik zirkonia. Adanya fasa monoklinik zirkonia pada pola difraksi pelet dengan komposisi 8% mol yttria pada temperatur kamar menunjukkan paduan yang terbentuk belum homogen sempurna. Hal ini menunjukkan bahwa proses pengulangan penggerusan yang dilakukan masih belum cukup untuk memperoleh serbuk paduan yang sangat homogen. Ketidakhomogenan ini menyebabkan bagian yang memiliki banyak yttria akan tetap berada pada fasa kubik sedangkan yang lebih sedikit akan berada pada fasa monoklinik ketika terjadi proses pemanasan hingga temperatur 1400°C dan pendinginan hingga temperatur ruang. Menurut Chevalier dan Gremillard (2009) berdasarkan diagram fasa, zirkonia pada temperatur kamar akan memiliki fasa monoklinik dengan konsentrasi yttria hampir tidak ada atau nol, dan akan memiliki fasa kubik dengan konsentrasi $\sim 18\%$ mol yttria.

3.2 Analisis Hasil SEM-EDS

Karakterisasi SEM pada pelet paduan dilakukan dengan pembesaran 500x agar dapat melihat profil bagian tampak lintang secara umum. Hasil karakterisasi SEM-EDS pelet ditunjukkan pada Gambar 3 dan Gambar 4.



Gambar 3 Karakterisasi SEM-EDS pelet dengan komposisi 4,5% mol yttria.



Gambar 4 Karakterisasi SEM-EDS pelet dengan komposisi 8,0% mol yttria.

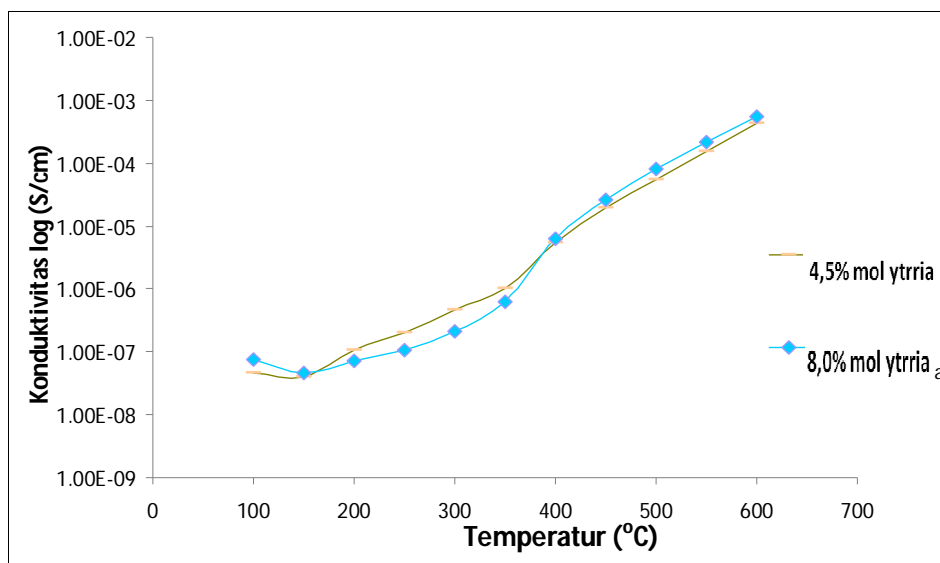
Hasil karakterisasi SEM-EDS pelet dengan komposisi 4,5% mol yttria (Gambar 3) dan komposisi 8,0% mol yttria (Gambar 4) menunjukkan permukaan yang terdiri dari butiran yang berbeda-beda ukuran dan menunjukkan adanya porositas yang terbentuk. Porositas pada YSZ memang lazim muncul. Porositas umumnya disebabkan oleh proses sintesis awal, proses kompaksi, waktu dan temperatur sintering, penambahan unsur pepaduan, serta ukuran serbuk pembentuk. Terjadinya kondisi ini, dikarenakan proses pengikatan atom-atom pada temperatur sintering 1400°C selama 3 jam relatif belum kuat, sehingga proses pemadatan serbuk belum optimal. Sedangkan untuk hasil EDS lainnya menunjukkan bahwa pelet paduan mengandung semua bahan dasar yang membentuknya. Hal ini menunjukkan bahwa paduan yang terbentuk cukup homogen.

3.3 Analisis Hasil LCR

Karakterisasi dengan menggunakan LCR meter bertujuan untuk mengidentifikasi nilai konduktivitas sampel hasil sintesis. Hasil konduktivitas ionik dari tiap pelet seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5. Nilai konduktivitas ionik untuk kedua komposisi yttria meningkat dengan meningkatnya temperatur. Kondisi ini dikarenakan pergerakan ion-ion O²⁻ terjadi pada temperatur yang cukup untuk menghasilkan energi bagi ion-ion tersebut bergerak. Peningkatan temperatur akan meningkatkan energi bagi ion-ion bergerak dan mengakibatkan nilai konduktivitas ioniknya juga meningkat.

Secara umum nilai konduktivitas ionik yang diperoleh adalah 10⁻⁷-10⁻⁴ S/cm pada rentang temperatur 100°C-600°C. Nilai konduktivitas ionik komposisi 8,0% mol yttria lebih besar dibandingkan 4,5% mol yttria pada temperatur 400°C hingga 600°C. Hal ini dapat disebabkan oleh meningkatnya transformasi fasa dari monoklinik zirkonia ke fasa kubik YSZ akibat peningkatan jumlah yttria yang ditambahkan pada zirkonia murni seperti yang

ditunjukkan oleh Gambar 1. Menurut Syarif, dkk., (2010) fasa kubik YSZ memiliki kekosongan oksigen yang lebih besar bila dibandingkan dengan fasa monoklinik dan tetragonal.



Gambar 5 Plot konduktivitas ionik pelet komposisi 4,5% dan 8,0% mol yttria tiap kenaikan temperatur.

Pada temperatur dibawah 400°C terlihat nilai konduktivitas ionik tidak stabil dan cenderung menunjukkan nilai konduktivitas ionik komposisi 8,0% mol yttria lebih kecil dibandingkan 4,5% mol yttria. Hal ini kemungkinan dapat disebabkan oleh karakteristik porositas yang terbentuk pada pelet. Dengan banyaknya porositas yang terbentuk akan menyebabkan ion-ion akan semakin sulit berpindah dan dibutuhkan temperatur yang lebih tinggi untuk menghasilkan energi yang cukup untuk ion-ion tersebut berpindah.

IV. KESIMPULAN

Sintesis bahan YSZ dengan metode *solid state reaction* teknik penggerusan dengan variasi komposisi 4,5 %mol yttria dan 8 %mol yttria telah berhasil dilakukan. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa penambahan komposisi yttria telah meningkatkan transformasi fasa monoklinik zirkonia menjadi kubik YSZ. Kehomogenan bahan yang diperoleh perlu ditingkatkan untuk meminimalisasi fasa monoklinik zirkonia dengan melakukan penambahan proses pengulangan penggerusan. Morfologi pelet paduan YSZ menunjukkan bahan yang cukup padat walaupun masih terdapat porositas yang kemungkinan dapat disebabkan karena proses pemadatan yang kurang kuat pada saat kompaksi ataupun pengikatan atom-atom pada proses sintering yang belum optimal karena waktu sintering yang kurang lama. Nilai konduktivitas ionik bahan relatif baik yang meningkat dengan bertambahnya temperatur serta komposisi yttria. Pada temperatur tinggi di atas 400°C bahan 8YSZ memiliki konduktivitas ionik yang lebih tinggi dibandingkan 4,5YSZ yang sesuai dengan karakteristik fasa yang diperoleh.

DAFTAR PUSTAKA

- Chevalier, J dan Gremillard, L., 2009, The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia. *Journal American Ceramic Society*. Vol. 92, No. 9, hal. 1901–1920.
- Ismunandar, 2006, *Padatan Oksida Logam, Struktur, Sintesis dan Sifat-sifatnya*, Bandung: Institut Teknologi Bandung.
- Kim, H., 2004, Low Temperature Sintering of Nanosized Ceramic Powder: YSZ-Bismuth Oxide System, *Disertasi*, The Ohio State University, Columbus, USA.
- Petroak, C., 2007, Evolution of the Plasma-Sprayed Microstructure in 7 Wt% Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings During Uniaxial Stress Relaxation and the Concomitant Changes in Material Properties. *Dissertation*, Purdue University, West Lafayette, Indiana.

- Ramamoorthy, R., Dutta, P. K. dan Akbar, S. A., 2003, Oxygen Sensors: Materials, Methods, Designs And Applications. *Journal Of Materials Science*, Vol.38, hal. 4271–4282.
- Rivai, A. K. dan Takahashi, M., 2010, Investigations of a Zirconia Solid Electrolyte Oxygen Sensor In Liquid Lead, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 398, No.1, Elsevier, hal. 160–164.
- Roop, R. C., 2003, *Solid State Chemistry*, Elsevier, Netherland.
- Shackelford, J. F. dan Doremus, R. H. (editor), 2008, *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing*, Springer, New York.
- Shakthinathan, G., Raju, S. dan Chandrasekaran, U., 2012, Thermal Characteristics of Yttria Stabilized Zirconia Nanolubricants, *Thermal Science*, Vol. 16, No. 2, hal. 481-487.
- Sillassen, M. B., (2010), Synthesis and ionic conductivity properties of stabilized ZrO₂ thin films, *PhD Dissertation*, University of Aarhus, Denmark.
- Syarif, D. G., Soepriyanto, S., Ismunandar dan Korda, A., 2010, Synthesis Of YSZ Ceramics for Solid Electrolyte by Tape Casting Utilizing Local Zircon: A Preliminary Study, *Proceedings of the Third International Conference on Mathematics and Natural Sciences*.