

SINTESIS DAN KARAKTERISASI STRUKTUR KRISTAL, SIFAT TERMAL DAN KONDUKTIVITAS IONIK GELAS KOMPOSIT $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$

E. Kartini¹, S. Purnama¹, A. Sugiharto¹, T. Sakuma²,
D.W. Ningsih³ dan Nurainun³

¹ Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN
Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang 15314

²Departemen Fisika, Universitas Ibaraki
Mito, Jepang

³Departemen Fisika, Universitas Sumatera Utara
Jl. Bioteknologi No. 1, Kampus USU, Medan

ABSTRAK

SINTESIS DAN KARAKTERISASI STRUKTUR KRISTAL, SIFAT TERMAL DAN KONDUKTIVITAS IONIK GELAS KOMPOSIT $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$. Telah disintesis bahan elektrolit padat baru berbasis gelas $NaPO_3$ dan gelas komposit $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$. Berbagai karakterisasi telah dilakukan pada kedua elektrolit padat ini seperti pengukuran struktur kristal menggunakan *X-ray Diffractometer*, sifat termal dengan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) dan pengukuran konduktivitas ionik menggunakan *Impedance Spectroscopy* (LCR meter). Pola difraksi sinar-x pada suhu ruang menunjukkan bahwa gelas $NaPO_3$ terdiri dari dua puncak lebar yang menandakan gelas ini benar-benar masih amorf dan kualitasnya baik. Pada gelas komposit $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ ditunjukkan bahwa sebagian cuplikan telah terkristalisasi. Analisis struktur kristal pada suhu ruang menunjukkan bahwa presipitat tersebut berasal dari campuran fasa γ -AgI dan β -AgI, sedangkan pada suhu 250 °C telah terjadi perubahan fasa menjadi α -AgI. Hal ini didukung dengan pengamatan sifat termal bahwa telah terjadi transisi fasa pada suhu sekitar 148,43 °C dengan *enthalpy* sebesar 21,43 J/g. Hasil pengukuran sifat listrik pada tegangan dan frekuensi yang berbeda menunjukkan bahwa telah terjadi kenaikan konduktivitas ionik yang signifikan pada gelas komposit $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ yaitu $\sigma(0,1\text{volt}) = 6,918 \times 10^{-6}$ S/cm, $\sigma(1\text{ volt}) = 3,09 \times 10^{-5}$ S/cm, $\sigma(2\text{ volt}) = 4,36 \times 10^{-5}$ S/cm, dibandingkan dengan gelas tanpa dopan $NaPO_3$ yaitu $\sigma(0,1\text{volt}) = 1,62 \times 10^{-8}$ S/cm, $\sigma(1\text{ volt}) = 2,39 \times 10^{-7}$ S/cm, $\sigma(2\text{ volt}) = 2,51 \times 10^{-7}$ S/cm. Kenaikan konduktivitas ini bukan disebabkan karena α -AgI sebagaimana yang diperkirakan sebelumnya, melainkan karena mekanisme konduksi Ag^+ and I^- pada matriks gelas $NaPO_3$.

Kata kunci : Gelas komposit, konduktivitas ionik, elektrolit padat, presipitat.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE, THERMAL PROPERTY AND IONIC CONDUCTIVITY OF THE COMPOSITE GLASS $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$. The new solid electrolytes based $NaPO_3$ glass and $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ composite glass have been synthesized. Several characterizations such as the crystal structure, thermal property and ionic conductivity have been performed on both solid electrolytes by using respectively, an X-ray Diffractometer, a Differential Scanning Calorimetric (DSC), and an Impedance Spectroscopy or LCR-meter. The x-ray pattern for $NaPO_3$ shows only two broad peaks meaning that the sample obtained is a good glass and has an amorphous structure. The diffraction pattern of $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ composite glass shows some Bragg peaks correspond to the precipitate AgI on the glassy matrix. The crystal structure of the precipitate at room temperature is a mixture γ -AgI and β -AgI, while at a temperature 250 °C the crystal structure change to the α -AgI. This result is supported by the thermal data, that there is a phase transition occurs at temperature of 148.43 °C with the enthalpy of 21.43 J/g. There is a significant increase in ionic conductivity that measured at various frequencies and voltages for the composite glass $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ namely $\sigma(0.1\text{volt}) = 6.918 \times 10^{-6}$ S/cm, $\sigma(1\text{ volt}) = 3.09 \times 10^{-5}$ S/cm, $\sigma(2\text{ volt}) = 4.36 \times 10^{-5}$ S/cm, compared with the ionic conductivities of undoped glass $NaPO_3$ namely $\sigma(0.1\text{volt}) = 1.62 \times 10^{-8}$ S/cm, $\sigma(1\text{ volt}) = 2.39 \times 10^{-7}$ S/cm, $\sigma(2\text{ volt}) = 2.51 \times 10^{-7}$ S/cm. The increment of the ionic conductivity does not correspond to the crystal structure α -AgI as has been expected before, but it is due to the Ag^+ and I^- conduction mechanism of the $NaPO_3$ glassy matrix.

Key words : Composite glass, ionic conductivity, solid electrolyte, precipitate.

PENDAHULUAN

Pada akhir-akhir ini penelitian bahan superionik sebagai elektrolit padat berkembang sangat pesat. Hal ini dikarenakan beberapa sifat dari bahan superionik yaitu memiliki konduktivitas tinggi, sehingga banyak digunakan dalam berbagai aplikasi teknologi seperti baterai, sensor, *fuel cell* dan berbagai devais elektrokimia [1].

Diantara bahan konduktor superionik, kristalin AgI telah banyak dikenal sebagai bahan yang memiliki konduktivitas tinggi yaitu sekitar 10^{-2} S/cm. Sayangnya konduktivitas tersebut hanya dapat dicapai pada suhu di atas suhu transisi fasa 147°C yaitu pada fasa α -AgI [2], padahal untuk kebanyakan aplikasi yang diharapkan adalah bahan elektrolit padat yang memiliki konduktivitas tinggi pada suhu ruang. Karena itu berbagai cara telah dilakukan untuk menurunkan suhu transisi dari AgI, diantaranya (1) dengan mencampur kedua kristal, seperti AgI dan Ag_2S menjadi kristal ionik baru seperti Ag_3SI ; (2) atau mencampur bahan kristal dengan berbagai bahan seperti komposit, polimer, keramik atau gelas. Pada penelitian ini telah dikembangkan bahan konduktor superionik yang berbasis gelas (*superionic conducting glasses*), karena sifatnya yang mudah dibuat dan divariasi bentuknya, suhu leleh tidak terlalu tinggi, tidak memiliki batas butir dan memiliki daerah komposisi yang cukup lebar [3].

Diantara bahan konduktor superionik gelas yang paling sering diteliti adalah keluarga perak-fosfat AgI-AgPO₃ [4-6]. Berbagai penelitian telah dilakukan pada sistem tersebut, baik oleh peneliti di luar negeri maupun pada kelompok superionik P3IB, Batan [7-10]. Gelas AgPO₃ pada dasarnya terdiri dari rantai fosfat PO₄ berbentuk tetrahedral dan memiliki konduktivitas rendah yaitu sekitar 10^{-7} S/cm pada suhu ruang, namun setelah ditambahkan AgI konduktivitasnya meningkat sampai pada 10^{-2} S/cm, misalnya untuk komposisi (AgI)_{0,55}(AgPO₃)_{0,45}. Pada salah satu model struktur gelas diterangkan bahwa pada sistem ini ion-ion Ag dan I menempati tetangga terdekat di dalam jaringan gelas tanpa mengubah struktur dari komponen pembentuk gelas, sebagaimana dikonfirmasi dengan hasil difraksi menggunakan hamburan neutron [7]. Walaupun begitu struktur lokal dari komponen garam dopan AgI dan mekanisme konduksi ionik dari ion-ion Ag belum banyak diketahui. Salah satu kesulitan dari struktur gelas konduktor superionik adalah data hamburan lebih didominasi oleh komponen pembentuk gelas.

Telah melakukan penelitian dengan meningkatkan prosentase garam dopan AgI pada gelas AgPO₃ sehingga melebihi batas kelarutan (*solubility limit*), misalnya pada komposisi (AgI)_{0,8}(AgPO₃)_{0,2}. Pola difraksi sinar-x menunjukkan bahwa sebagian bahan telah terkristalisasi, dimana kristal tersebut berasal dari partikel halus α -AgI yang menyebar pada matrik gelas AgI-AgPO₃[11]. Bahan baru tersebut yang merupakan

campuran dari gelas dan kristal dinamakan gelas komposit superionik (*superionic composite glass*) [12]. Konduktivitas gelas komposit ini sangat tinggi yaitu sekitar 10^{-2} S/cm sampai dengan 10^{-1} S/cm pada suhu ruang. Pada saat pemanasan akan terjadi penurunan konduktivitas yang disebabkan oleh kristalisasi dari matriks gelas, sedangkan pada saat pendinginan konduktivitas akan turun karena adanya transformasi fasa dari α -AgI ke β -AgI pada komposit gelas tersebut.

Pengembangan penelitian pada gelas komposit superionik telah dilakukan pada beberapa sistem AgI-Ag₂O-M_xO_y yaitu dengan mengubah oksida pembentuk gelas M_xO_y seperti B₂O₃, GeO₂, P₂O₅ dan MoO₃ [12]. Namun sejauh ini, belum dikembangkan komposit gelas dengan bahan dasar Na₂O, sebagai oksida pengubah gelas atau pengganti komponen Ag₂O. Hal ini menarik untuk dikembangkan dengan alasan unsur Na lebih banyak terdapat di alam dibandingkan dengan unsur Ag, dan harganya jauh lebih murah. Oleh karena itu, dikembangkan gelas komposit baru yaitu AgI- NaPO₃, karena harganya yang lebih ekonomis dan pembuatannya yang mudah.

Pada makalah ini akan diuraikan cara pembuatan gelas NaPO₃ dan gelas komposit (AgI)_{0,7}(NaPO₃)_{0,3}. Untuk mengetahui struktur kristal dari (AgI)_{0,7}(NaPO₃)_{0,3} dilakukan pengukuran dengan difraksi sinar-x pada suhu ruang serta dibandingkan hasilnya dengan pola difraksi gelas NaPO₃ dan kristalin AgI-standar. Pengukuran dengan difraksi sinar-x sebagai fungsi suhu dilakukan untuk mengetahui lebih jauh transformasi fasa AgI yang terjadi pada suhu tinggi. Untuk mengetahui suhu transisi gelas, transformasi fasa dan suhu leleh dilakukan pengukuran dengan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), sedangkan untuk mengetahui konduktivitas listrik digunakan *Impedance Spectroscopy* (LCR-meter).

METODE PERCOBAAN

Preparasi Sampel

Pada dasarnya dalam membuat bahan superionik berbasis gelas diperlukan tiga komponen, yaitu garam dopan (*doping salt*), oksida pembentuk gelas (*glass oxide*) dan oksida pembentuk jaringan (*network former*). Sebagai bahan pembentuk gelas dan pembentuk jaringan digunakan P₂O₅ dan Na₂O, dimana setelah dicampur menjadi gelas dasar NaPO₃. Bahan ini selain mudah dibuat, bersifat lebih ekonomis dibandingkan gelas AgPO₃. Untuk mendapatkan sifat superionik, bahan ini dicampur dengan kristalin AgI sebagai garam dopan.

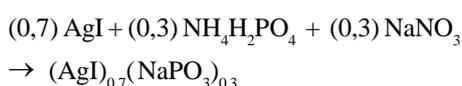
Terdapat dua tahapan sintesis yaitu pembuatan gelas NaPO₃ dan pembuatan gelas komposit (AgI)_{0,7}(NaPO₃)_{0,3}.

Tahapan Pembuatan Gelas $NaPO_3$

- (1) $2 NH_4H_2PO_4 \rightarrow P_2O_5 + 2 NH_3 \uparrow + 3 H_2O \uparrow$
- (2) $2 NaNO_3 \rightarrow Na_2O + NO_x \uparrow$
- (3) $NH_4H_2PO_4 + NaNO_3 \rightarrow NaPO_3$

Gelas $NaPO_3$ dibuat dengan mencampurkan bahan awal, $NH_4H_2PO_4$ (Koso Chemical) dan $NaNO_3$ (Stream Chemical) sesuai dengan persen berat masing-masing. Bahan tersebut kemudian dihaluskan dengan mortar dan pasta, kemudian disimpan dalam *crucible porcelain*. Pemanasan dilakukan secara bertahap selama 3 jam sampai dengan suhu $800^\circ C$. Lelehan campuran tersebut dituangkan ke dalam cetakan berbentuk tabung yang terbuat dari bahan kuningan yang telah terlebih dahulu didinginkan dalam lingkungan nitrogen cair. Metode pendinginan tersebut dinamakan *melt-quenching* atau *rapid-quenching*. Gelas yang diperoleh berwarna bening transparan.

Pembuatan Gelas Komposit Superionik $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$



Gelas komposit $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ dibuat dengan mencampurkan bahan awal, AgI (Aesar), $NH_4H_2PO_4$ (Koso Chemical) dan $NaNO_3$ (Stream Chemical) sesuai dengan persen berat masing-masing, kemudian melakukan pemanasan bertahap sebagaimana diuraikan pada pembuatan gelas $NaPO_3$. Warna gelas komposit yang diperoleh yaitu hijau kekuningan dengan permukaan berlapis gelas. Hasil cuplikan tersebut kemudian dihaluskan untuk keperluan karakterisasi struktur kristal dan sifat termal, serta dibuat pelet untuk pengukuran sifat listrik.

Pengukuran dengan Difraksi Sinar-x

Untuk menguji kualitas dari bahan superionik yang dibuat, pertama kali dilakukan dengan menggunakan XRD Philips pada Bidang Bahan Maju, P3IB. Sedangkan untuk mengetahui perubahan struktur terhadap pengaruh suhu, dilakukan dengan XRD pada Departemen Fisika, Universitas Ibaraki, Jepang.

Pengukuran dengan DSC

Untuk mengetahui perubahan transisi yang disebabkan pengaruh termal, dilakukan dengan menggunakan DSC-7 di Bidang Bahan Maju, P3IB.

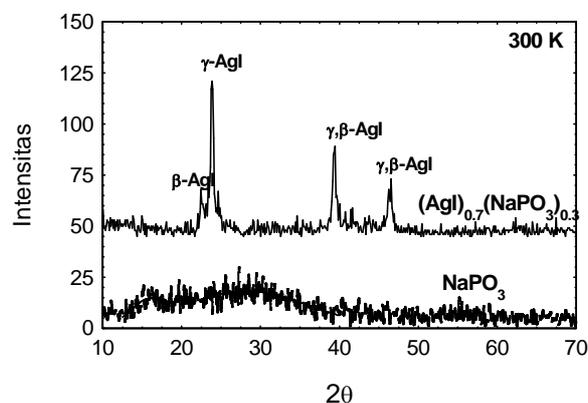
Pengukuran dengan LCR Meter

Untuk pengukuran konduktivitas listrik dari bahan superionik pada suhu ruang dilakukan LCR HiTester Hioki 3522-50 di Bidang Bahan Maju (BBM).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Struktur Kristal

Hasil pengukuran dengan difraksi sinar-x yang dilakukan di BBM pada cuplikan $NaPO_3$ dan $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ pada suhu ruang ditunjukkan pada Gambar 1. Untuk lebih jelasnya, pola difraksi $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ digeser sebesar $+50$ ke atas. Dari hasil ini, dapat ditunjukkan bahwa $NaPO_3$ yang dibuat adalah gelas. Hal ini dibuktikan dengan hasil difraksi yang hanya berupa dua bukit lebar, terpusat pada sudut hamburan sekitar $16,2^\circ$ dan $28,2^\circ$ sesuai dengan hasil literatur sebelumnya yaitu pada kristalin $NaPO_3$ [13]. Hal ini menunjukkan bahwa kualitas cuplikan yang dibuat cukup baik. Setelah $NaPO_3$ didoping dengan 70 mol % AgI, tampak pola difraksi lebih didominasi oleh puncak-puncak difraksi yang diperkirakan berasal dari presipitat AgI, sedangkan latar belakang amorf sangat kecil.



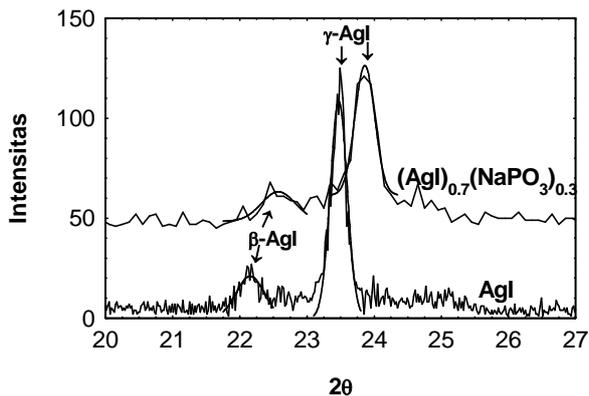
Gambar 1. Pola difraksi sinar-x pada $NaPO_3$ dan $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ pada suhu ruang. (Hasil pengukuran di Bidang Bahan Maju, P3IB Batan).

Secara alami kristalin AgI memiliki tiga macam fasa, yaitu fasa γ dan β pada suhu rendah, dan fasa α pada suhu di atas suhu transisi $147^\circ C$. Adapun sistem kristal γ -AgI adalah kubus pusat muka (FCC) dengan *space group* F-43 m; sedangkan sistem kristal β -AgI adalah Hexagonal dengan *space group* P 63 mc [2]. Untuk mengetahui bahwa puncak difraksi tersebut berasal dari AgI, maka dilakukan pengukuran pada kristalin AgI sebagai pembanding. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 2 untuk daerah sudut antara 10° sampai dengan 30° . Untuk lebih jelasnya, pola difraksi $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ digeser sebesar $+50$ ke atas.

Untuk menganalisis puncak difraksi dari AgI dan $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ digunakan persamaan *Gaussian* yaitu

$$y = a * \exp(-(x-x_0)^2 / 2 (Dx)^2) \quad (1)$$

Dimana y dan x di sini adalah intensitas difraksi sinar-x dan sudut hamburan 2θ , sedangkan a , x_0 dan Dx adalah berturut-turut tinggi, posisi dan lebar puncak difraksi.



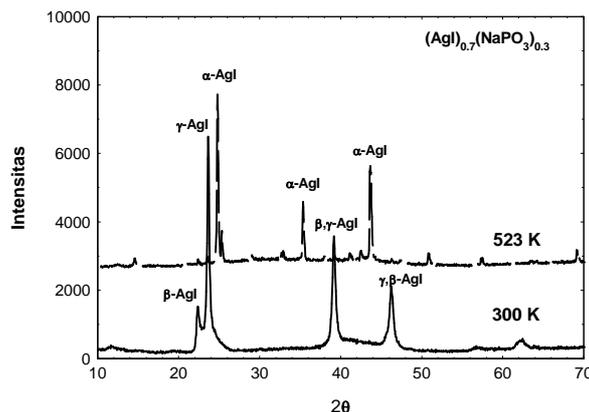
Gambar 2. Perbandingan pola difraksi sinar-x pada kristalin AgI dan gelas komposit $(AgI)_{0.7}(NaPO_3)_{0.3}$

Pada Gambar 2 tampak bahwa pola difraksi yang diperoleh pada gelas komposit $(AgI)_{0.7}(NaPO_3)_{0.3}$ bersesuaian dengan pola difraksi kristalin AgI, dimana kedua puncak β -AgI dan γ -AgI hadir pada kedua pola difraksi di atas juga pada puncak-puncak difraksi lainnya. Perbedaannya adalah pada gelas komposit telah terjadi perubahan puncak difraksi menjadi lebih rendah, lebih lebar dan posisinya bergeser ke sudut yang lebih tinggi (lihat Tabel 1). Hal ini menunjukkan telah terjadi peregangan terhadap butir kristal AgI pada saat proses nukleasi terjadi sewaktu pendinginan cepat, kenaikan besaran konstanta kisi dan kenaikan ukuran butir. Analisis detail mengenai hal ini sedang dalam proses.

Tabel 1. Perbandingan puncak difraksi pada AgI dan $(AgI)_{0.7}(NaPO_3)_{0.3}$

Cuplikan	Puncak	Tinggi (Intensitas)	Posisi (2θ)	Lebar (°)
AgI	β -AgI	21,0	22,2	0,208
$(AgI)_{0.7}(NaPO_3)_{0.3}$	β -AgI	13,2	22,6	0,253
AgI	γ -AgI	108	23,5	0,125
$(AgI)_{0.7}(NaPO_3)_{0.3}$	γ -AgI	76,3	23,9	0,147

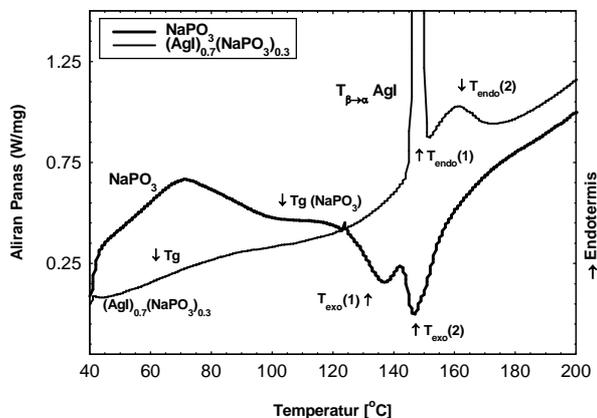
Selanjutnya untuk mengetahui transformasi fasa dari presipitat AgI pada komposit $(AgI)_{0.7}(NaPO_3)_{0.3}$, maka dilakukan pengukuran difraksi sinar-x sebagai fungsi suhu di Ibaraki University, Jepang. Hal ini disebabkan, sifat-sifat struktur AgI yang unik, yaitu memiliki transisi fasa pada suhu 147°C (420 K), dimana β -AgI bertransformasi menjadi α -AgI dengan struktur BCC (space group I 3). Ternyata proses transformasi ini juga terjadi pada presipitat AgI pada komposit $(AgI)_{0.7}(NaPO_3)_{0.3}$ seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Untuk lebih jelasnya, pola difraksi $(AgI)_{0.7}(NaPO_3)_{0.3}$ pada suhu 523 K digeser sebesar +2500 ke atas. Tampak telah terjadi transisi fasa dari campuran γ -AgI dan β -AgI pada suhu 300 K menjadi α -AgI pada suhu 523 K dengan struktur BCC, yang sesuai dengan kristalin AgI [2]. Tentu saja jika perubahan struktur ini terjadi, akan dapat terdeteksi dari hasil pengukuran DSC adanya suhu transisi tersebut.



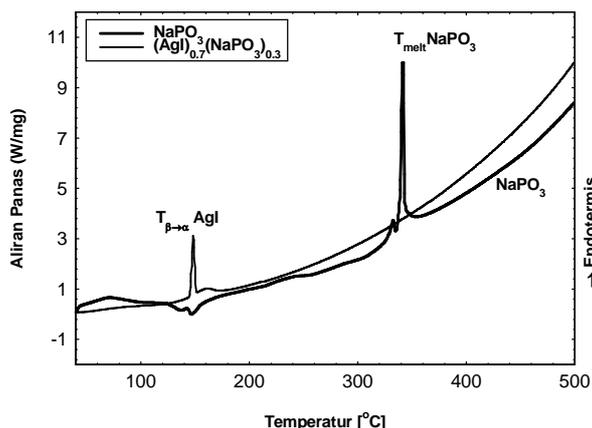
Gambar 3. Pola difraksi sinar-x dari $(AgI)_{0.7}(NaPO_3)_{0.3}$ pada suhu 300 K dan 523 K (Hasil pengukuran di Ibaraki University, Mito, Japan)

Analisis Termal

Pada umumnya jika sebuah gelas dipanaskan akan terdeteksi beberapa proses, yaitu gelas transisi, T_g , yang ditunjukkan melalui perubahan *baseline* dari kapasitas kalor atau aliran panas; kemudian jika terus dipanaskan padatan gelas tersebut akan menjadi cairan superdingin (*supercooled liquid*) yang biasanya terjadi beberapa derajat di atas suhu transisi gelas. Jika terus dipanaskan akan terjadi proses devitrifikasi atau kristalisasi yang ditunjukkan dengan puncak eksotermis pada suhu kristalisasi T_{exo} [14]. Pemanasan selanjutnya akan menyebabkan gelas kristal tersebut meleleh pada suhu leleh T_{melt} dan ditunjukkan dengan puncak endotermis. Sedangkan untuk kristal AgI jika dipanaskan akan terjadi transisi dari fasa β AgI \rightarrow α AgI pada suhu 147°C yang ditandai dengan puncak endotermis. Untuk mengetahui sifat termal dari gelas $NaPO_3$ dan gelas komposit $(AgI)_{0.7}(NaPO_3)_{0.3}$ telah dilakukan pengukuran dengan menggunakan DSC seperti ditunjukkan pada Gambar 4 untuk daerah suhu dari 50 sampai 200 °C dan Gambar 5 untuk daerah suhu dari 50 sampai 500 °C.



Gambar 4. Hasil DSC dari $NaPO_3$ dan $(AgI)_{0.7}(NaPO_3)_{0.3}$ pada daerah suhu 50-200°C



Gambar 5. Hasil DSC dari NaPO₃ dan (AgI)_{0,7}(NaPO₃)_{0,3} pada daerah suhu 50-500°C

Pada gelas NaPO₃ terdeteksi adanya transisi gelas, walaupun sangat kecil pada suhu sekitar 107°C, kemudian diikuti dengan dua puncak eksotermis karena terjadi kristalisasi pada suhu T_{exo}(1) dan T_{exo}(2). Jika pemanasan diteruskan terjadi pelelehan pada gelas yang telah terkristalisasi, yaitu pada suhu 341,64°C seperti ditunjukkan pada Gambar 5. Jika diperhatikan disini, terdapat dua puncak endotermis, yang pertama sangat kecil dilanjutkan dengan puncak yang cukup tinggi. Hal ini mungkin disebabkan karena terjadi dua puncak kristalisasi sebelumnya, dimana kedua kristal yang terbentuk memiliki titik leleh yang berbeda. Untuk cuplikan (AgI)_{0,7}(NaPO₃)_{0,3} pada Gambar 3 ditunjukkan adanya puncak endotermis pertama pada suhu sekitar 148,43 °C. Hal ini menunjukkan bahwa presipitat AgI pada komposit (AgI)_{0,7}(NaPO₃)_{0,3} mengalami transisi fasa seperti pada kristalin AgI yaitu dari fasa β AgI → α AgI pada saat pemanasan, hal ini sesuai dengan hasil difraksi sinar-x pada suhu tinggi (lihat Gambar 3). *Enthalphy* yang diperoleh adalah sebesar 21,43 J/g. Perubahan ini diikuti dengan perubahan endotermis kedua, yang berupa bukit yang lebih lebar pada suhu di atas suhu transisi 161,20 °C. Diperkirakan hal ini disebabkan adanya suhu *melting* dari gelas yang terkristalisasi, namun demikian pada analisis termal ini adanya transisi gelas dan juga kristalisasi tidak dapat dideteksi pada gelas komposit

Tabel 2. Data Termal NaPO₃ dan (AgI)_{0,7}(NaPO₃)_{0,3}

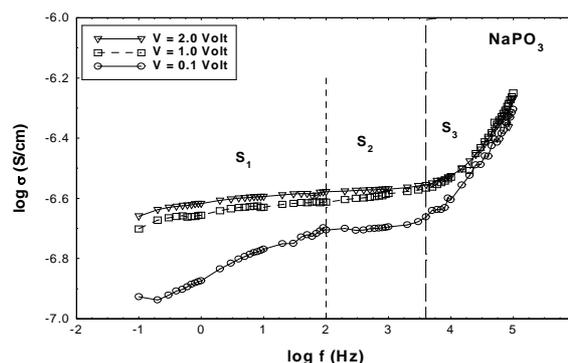
Sampel	T _g	T _{exo} (1) /Entalpi	T _{exo} (2) /Entalpi	T _{endo} (1) /Entalpi	T _{endo} (2) /Entalpi	T _{melt} /Entalpi
NaPO ₃	108,5°C	136,15°C	147,19°C	-	-	341,64°C
	0,22 J/g*deg	-9,76 J/g	-4,67 J/g			74 J/g
(AgI) _{0,7} (NaPO ₃) _{0,3}	65,52	-	-	148,43	161,20	-
	0,49 J/g*deg			21,43 J/g	4,05 J/g	

Catatan : T_{endo}(1) ~ T_{β→α} AgI

(AgI)_{0,7}(NaPO₃)_{0,3}. Tabel 2 menunjukkan data sifat termal dari kedua elektrolit padat ini.

Konduktivitas Sebagai Fungsi Frekuensi dan Tegangan

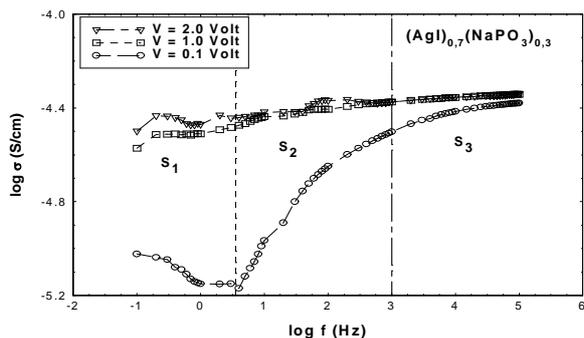
Telah dilakukan pengukuran konduktivitas pada sampel NaPO₃ dan (AgI)_{0,7}(NaPO₃)_{0,3} sebagai fungsi dari frekuensi dari 0,1 Hz sampai dengan 100 kHz dengan harga tegangan konstan bervariasi 0,1 volt, 1 volt dan 2 volt pada suhu ruang, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6 dan 7. Konduktivitas pada sampel gelas dan komposit menunjukkan pola yang berbeda, juga variasinya terhadap frekuensi dan tegangan. Pada Gambar 6, konduktivitas gelas NaPO₃ untuk tegangan 0,1 volt menunjukkan kenaikan yang agak tajam pada daerah log frekuensi (log f) -1 sampai 2, kemudian konduktivitas mencapai daerah datar (*plateau*) pada log f 2 sampai 3,6 diteruskan kenaikan yang tajam pada frekuensi lebih tinggi. Untuk tegangan 1 volt dan 2 volt tampak pola hampir sama, yaitu kenaikan yang linier pada daerah log f -1 sampai 3,6, yang diteruskan dengan



Gambar 6. AC-Konduktivitas pada gelas NaPO₃

kenaikan yang tajam pada frekuensi yang lebih tinggi. Dapat dilihat di sini bahwa pada daerah log f 4 sampai 5 konduktivitas AC tidak bergantung pada tegangan.

Pada Gambar 7, konduktivitas (AgI)_{0,7}(NaPO₃)_{0,3} menunjukkan pola yang berbeda antara tegangan 0,1 volt dengan tegangan 1 volt dan 2 volt. Pada



Gambar 7. AC-Konduktivitas pada $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$

tegangan 0,1 volt dimulai dengan penurunan konduktivitas pada daerah $\log f$ -1 sampai dengan 0,5, yang diikuti dengan kenaikan konduktivitas yang tidak linear pada frekuensi yang lebih tinggi. Sedang pada kurva konduktivitas dengan tegangan 1 dan 2 volt, hasilnya tidak terlalu berbeda yaitu terjadi kenaikan pada frekuensi rendah dan diikuti dengan perubahan yang hampir linear pada frekuensi yang lebih tinggi. Di sini ditunjukkan pula bahwa konduktivitas pada daerah frekuensi tinggi tidak tergantung pada tegangan yang diberikan.

Kebergantungan konduktivitas terhadap frekuensi ini dikenal sebagai *Universal Frequency Response* yang dikembangkan oleh Jonscher [15]. Untuk menganalisis konduktivitas AC tersebut, dapat dilakukan dengan penerapan beberapa model diantaranya :

$$\sigma \gg f^s \quad (2)$$

dimana σ adalah konduktivitas dan s adalah *eksponent-power*, $0 < s < 1$. Harga s ini mempunyai limit 1 pada hasil observasi dari berbagai kristal ionik maupun gelas silika dan mengusulkan persamaan untuk gelas konduktor superionik yaitu [16].

$$\sigma = \sigma_0 f^s \quad (3)$$

dimana *pangkat* σ di sini sudah dipengaruhi oleh suhu untuk mencapai harga limit 1. Data log-log konduktivitas pada Gambar 4 kemudian *fitting* dengan persamaan (2) yang menjadi persamaan *linear* yaitu:

$$\log \sigma \gg \log \sigma_0 + s \log f \quad (4)$$

dimana $\log \sigma_0$ adalah konduktivitas pada *frequency* 1 Hz dan s adalah *pangkat*. Untuk menerapkan persamaan ini pada hasil pengukuran konduktivitas AC pada gelas $NaPO_3$ dan komposit $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ daerah frekuensi dibagi menjadi tiga bagian yaitu pada $\log f$ rendah, $\log f$ medium dan $\log f$ tinggi karena ketiga daerah tersebut menunjukkan pola dan juga arti fisis yang berbeda. Pada daerah frekuensi rendah terjadi loncatan

ion (*ionic hopping*), kemudian pada daerah medium merupakan dataran atau *plateau* dimana frekuensi umumnya tidak tergantung pada frekuensi (DC konduktivitas) sedangkan pada daerah frekuensi tinggi terjadi hanya getaran ion-ion (*ionic vibration*). Untuk gelas $NaPO_3$ (Gambar 6) daerah $\log f$ rendah, $\log f$ medium dan $\log f$ tinggi berturut-turut adalah -1 sampai dengan 2; 2 sampai dengan 3,6 dan 3,6 sampai dengan 5; sedangkan untuk komposit $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ pada Gambar 7 yaitu $\log f$ -1 sampai dengan 0,5; 0,5 sampai dengan 3 dan 3 sampai dengan 5.

Parameter hasil *fitting* untuk daerah frekuensi rendah, medium dan tinggi yang disimbolkan dengan notasi σ_{01} dan s_1 , σ_{02} dan s_2 , σ_{03} dan s_3 ditunjukkan pada Tabel 3 dan 4.

Tabel 3. Faktor eksponen dan konduktivitas pada gelas $NaPO_3$

V (volt)	s_1 Log f (-1-2) Hz	s_2 Log f (2-3,6) Hz	s_3 Log f (3,6-5) Hz	Log σ_{01} (S/cm)	Log σ_{02} (S/cm)	Log σ_{03} (S/cm)
0,1	0,0754	0,0481	0,295	-6,86	-6,82	-7,79
1	0,0299	0,0323	0,297	-6,65	-6,68	-7,75
2	0,0265	0,0303	0,275	-6,62	-6,65	-7,66

Tabel 4. Faktor eksponen dan konduktivitas pada komposit $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$

V (volt)	s_1 Log f (-0,1-0,5) Hz	s_2 Log f (0,5-3) Hz	s_3 Log f (3-5) Hz	Log σ_{01} (S/cm)	Log σ_{02} (S/cm)	Log σ_{03} (S/cm)
0,1	-0,04	0,369	0,0522	-5,16	-5,36	-4,63
1	0,00287	0,046	0,0156	-4,51	-4,49	-4,42
2	-0,066	0,0533	0,0156	-4,48	-4,48	-4,42

Untuk gelas $NaPO_3$ terlihat bahwa harga σ_1 dan σ_2 sangat kecil pada tegangan 1 volt dan 2 volt, hal ini berarti pada daerah ini kebergantungan konduktivitas pada frekuensi sangat kecil. Pada frekuensi tinggi, harga σ_3 untuk seluruh daerah tegangan hampir sama dan hampir sepuluh kali harga pangkat σ_2 , yang berarti kebergantungan konduktivitas pada frekuensi sangat tinggi untuk ketiga tegangan. Harga $\log \sigma_{01}$, $\log \sigma_{02}$ dan $\log \sigma_{03}$ yang menunjukkan konduktivitas pada frekuensi 1 Hz bervariasi dari $\sigma(0.1 \text{ volt}) = 1,62 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$, $\sigma(1 \text{ volt}) = 2,39 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$, $\sigma(2 \text{ volt}) = 2,51 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$. Untuk menentukan konduktivitas DC (*Direct Current*) dapat diperoleh dengan melihat harga σ yang terkecil (mendekati nol), yang berarti kebergantungan pada frekuensi sangat kecil (tidak bergantung frekuensi). Disini diperoleh harga konduktivitas DC sebesar $2,51 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ yang berarti gelas ini belum bersifat superionik.

Untuk komposit $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ di sini terlihat bahwa harga σ_1 sangat bervariasi dengan tegangan, sedangkan σ_2 pada 1 volt dan 2 volt harganya sangat kecil atau dapat dikatakan ketergantungan pada

frekuensi sangat kecil. Harga konduktivitas ionik sebagai fungsi dari frekuensi dan tegangan sangat bervariasi yaitu $\sigma(0.1\text{ volt}) = 6,918 \times 10^{-6}$ S/cm, $\sigma(1\text{ volt}) = 3,09 \times 10^{-5}$ S/cm, $\sigma(2\text{ volt}) = 4,36 \times 10^{-5}$ S/cm. Sedangkan konduktivitas pada daerah *plateau* yang diasumsikan sebagai harga konduktivitas DC yaitu sebesar $4,36 \times 10^{-5}$ S/cm. Harga σ_3 untuk sampel ini hampir tidak berubah untuk ketiga variasi tegangan, berarti tidak terjadi perubahan konduktivitas yang signifikan dengan kenaikan tegangan pada daerah frekuensi tinggi. Harga konduktivitas bervariasi dari -5,36 (S/cm) sampai -4,42 (S/cm), sedangkan untuk harga konduktivitas DC diperoleh harga untuk tegangan 1 dan 2 volt, yaitu pada daerah log f rendah dan log f medium sekitar -4,42 (S/cm).

KESIMPULAN

Gelas $NaPO_3$ dan gelas komposit superionik $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ telah berhasil disintesis dengan metode *melt-quenching*. Pola difraksi sinar-x menunjukkan bahwa struktur $NaPO_3$ adalah *amorfous* sedangkan pada gelas komposit $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ sebagian telah terkristalisasi. Struktur kristal yang diperoleh pada suhu ruang adalah campuran fasa β -AgI dan γ -AgI, bukan α -AgI sebagaimana yang diprediksikan. Presipitat AgI pada gelas komposit $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ ini memiliki suhu transformasi fasa 148,43 °C yang lebih besar dari suhu transformasi pada kristalin AgI. Pada suhu tinggi, struktur AgI ini mengalami perubahan menjadi α -AgI setelah dikonfirmasi dengan data sinar-X. Terjadinya kenaikan harga konduktivitas ionik yang signifikan pada gelas komposit $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ yaitu $4,36 \times 10^{-5}$ S/cm, dibandingkan dengan konduktivitas ionik pada gelas $NaPO_3$ yaitu $2,51 \times 10^{-7}$ S/cm membuktikan bahwa penambahan garam dopan AgI pada gelas $NaPO_3$ dapat menaikkan konduktivitas gelas $NaPO_3$. Mengingat struktur kristal pada suhu ruang yang diperoleh adalah campuran fasa β -AgI dan γ -AgI, maka di sini yang berperan terhadap kenaikan konduktivitas bukanlah α -AgI sebagaimana yang telah diperkirakan selama ini, melainkan mekanisme konduksi ionik Ag^+ dan I^- di dalam matriks gelas AgI- $NaPO_3$. Untuk mengetahui bagaimana mekanisme konduksi yang terjadi, perlu dilakukan studi lebih lanjut mengenai struktur dari gelas komposit $(AgI)_{0,7}(NaPO_3)_{0,3}$ terutama dengan menggunakan teknik hamburan neutron.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kepada Kepala P3IB dan Kepala BBM atas kesempatan melakukan penelitian dan penggunaan fasilitas di BBM, P3IB. Prof. Dr. M.F. Collins di McMaster University, Canada, atas bantuan pemberian bahan dasar untuk pembuatan sampel. Kepada Drs. Wisnu Ari Adi terimakasih atas bantuan pengukuran dengan Difraksi

Sinar-x. Penelitian ini merupakan hasil kerjasama dengan Prof. T. Sakuma dari Physics Department, Ibaraki University, Japan dan Prof. Dr. M.F. Collins, Dept. of Physics, McMaster University, Canada.

DAFTARACUAN

- [1]. M.Z.A. MUNSHI, *Handbook of Solid State Batteries & Capacitor*, World Scientific, Singapore (1995)
- [2]. K.H. JOST, *Acta Cryst.*, **14** (1978) 779
- [3]. S.W. MARTIN, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 1767-1784
- [4]. J. SWENSON, A. MATIC, C. GEJKE and L. BÖRJESSON. *Phys. Rev.*, **B 60** (1999) 12203
- [5]. J.D. WICKS, L. BÖRJESSON, G. BUSHNELL-WYE, W.S. HOWELLS and R.L. MCGREEVY, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 726
- [6]. St. ADAMS and J. SWENSON, *Solid State Ionics* **154-155** (2002) 151
- [7]. E. KARTINI, T. PRIYANTO, S. YUSUF, N. INDAYANINGSIH, and M.F. COLLINS, Canadian Association of Physicist Congress, Waterloo, Canada, (1998)
- [8]. E. KARTINI. *Sintesa, Karakterisasi dan Pengembangan Bahan Konduktor Superionik Berbasis Gelas*, Laporan akhir RUT VI (2000)
- [9]. E. KARTINI and M.F. COLLINS, *Physica B* **213** (2000) 276-278
- [10]. E. KARTINI, M.F. COLLINS, S. YUSUF, T. PRIYANTO, N. INDAYANINGSIH, E.C. SVENSSON, and S.J. KENNEDY *Phys. Rev.*, **B 61** (2000) 1036
- [11]. M. TATSUMISAGO, Y. SHINKUMA and T. SAITO and T. MINAMI, *Solid State Ionics* **13** (1984) 293
- [12]. TOSHIHARU SAITO, MASAHIRO TATSUMISAGO and TSUTOMU MINAMI, *Solid State Ionics*, **61** (1993) 285-291
- [13]. ATTILIO IMMIRZI and WILLIAM PORZIO, *Acta Crystallography*, **B38** (1982) 2788-2792
- [14]. E. KARTINI, S.J. KENNEDY, T. SAKUMA, K. ITOH, T. FUKUNAGA, M.F. COLLINS, T. KAMIYAMA, S. SUMINTA, A. SUGIHARTO, E. MUSYAFAAH, and P. BAWONO, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **312-314** (2002) 628-632
- [15]. A.K. JONSCHER, *Nature*, **261** (1977) 673
- [16]. W.K. LEE, J.F. LIU and A.S. NOWICK, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (12) (1991) 1559