

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ELEKTROLIT PADAT BERBASIS GELAS *LITHIUM* $(AgI)_{0,33}(Li)_{0,33}(LiPO_3)_{0,34}$

Makhsun¹ dan Evvy Kartini²

¹Pusat Teknologi Keselamatan dan Metrologi Radiasi (PTKMR)-BATAN
Jl. Raya Cinere Pasar Jumat, Jakarta

²Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN

Kawasan Puspiptek Serpong 15314, Tangerang

E-mail : makhsun@batan.go.id

ABSTRAK

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ELEKTROLIT PADAT BERBASIS GELAS *LITHIUM* $(AgI)_{0,33}(Li)_{0,33}(LiPO_3)_{0,34}$. Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi elektrolit padat berbasis gelas *lithium* $(AgI)_{0,33}(Li)_{0,33}(LiPO_3)_{0,34}$. Sintesis dilakukan menggunakan metode *melt quenching* dengan cara mencampurkan bahan $LiPO_3$ dengan AgI dan LiI dengan komposisi tertentu. Karakterisasi difraksi sinar-X menunjukkan bahwa substrat gelas $LiPO_3$ bersifat amorf, sedangkan pada bahan $(AgI)_{0,33}(Li)_{0,33}(LiPO_3)_{0,34}$ (LIXY 33,33) terdapat presipitat yang diduga dari AgI yang tidak larut. Karakterisasi sifat termal menggunakan DSC memperlihatkan bahwa suhu transisi fasa (T_p) untuk AgI adalah 150 °C, suhu transisi fasa tersebut juga terlihat pada LIXY 33,33. Karakterisasi morfologi dengan SEM memperlihatkan permukaan yang mulus tanpa adanya butiran-butiran pada komponen $LiPO_3$, sementara pada komponen LIXY 33,33 terlihat adanya bentuk butiran yang menyerupai AgI. Konduktivitas yang diperoleh pada komponen LIXY 33,33 adalah $2,35 \times 10^{-6}$ S/cm lebih tinggi dari $LiPO_3$ yaitu $1,24 \times 10^{-7}$ S/cm.

Kata kunci : Elektrolit padat, Gelas *lithium*, $(AgI)_{0,33}(Li)_{0,33}(LiPO_3)_{0,34}$

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOLID ELECTROLYTE BASE ON LITHIUM GLASS $(AgI)_{0,33}(Li)_{0,33}(LiPO_3)_{0,34}$. Synthesis and characterization of solid electrolyte base on lithium glass $(AgI)_{0,33}(Li)_{0,33}(LiPO_3)_{0,34}$. Melt quenching method was used to synthesize the electrolyte using appropriate amounts of $LiPO_3$, AgI and LiI. Characterization using X-ray diffraction show that $LiPO_3$ have amorphous structure, while $(AgI)_{0,33}(Li)_{0,33}(LiPO_3)_{0,34}$ (LIXY 33,33) have precipitate which is estimated from insoluble AgI. Thermal data measured by DSC show that phase transition temperature (T_p) of AgI is 150 °C, the temperature is also seen in LIXY 33,33. SEM photo of $LiPO_3$ show smooth surface without grain, while the grain likewise AgI appear in the LIXY 33,33 sample. The conductivity of LIXY 33,33 is 2.35×10^{-6} S/cm higher than $LiPO_3$ of 1.24×10^{-7} S/cm

Key words : Solid electrolyte, Lithium glass, $(AgI)_{0,33}(Li)_{0,33}(LiPO_3)_{0,34}$

PENDAHULUAN

Semakin berkembang dan meluasnya perangkat elektronika portabel, akan meningkatkan kebutuhan alat penyimpan energi yang berkapasitas tinggi, tahan lama, dan berukuran sesuai dengan perangkat elektroniknya. Baterai padat sebagai alat penyimpan energi telah membuat perubahan yang sangat besar dari segi ukuran dan rapat energi yang dimilikinya. Penelitian dan pengembangan masih terus dilakukan pada komponen penyusun baterai padat.

Baterai tersusun dari tiga komponen utama yaitu anoda, elektrolit, dan katoda. Pada saat ini hampir seluruh baterai litium yang ada dipasaran menggunakan karbon

grafit sebagai anodanya dan litium *cobalt* sebagai katodanya, sedangkan elektrolitnya dalam bentuk cair atau gel. Dengan dikembangkannya elektrolit padat di dalam penelitian-penelitian yang sekarang ini banyak dilakukan, di masa yang akan datang penggunaan baterai padat akan menjadi kecenderungan pasar untuk menggunakannya.

Beberapa contoh bahan konduktor superionik sebagai kandidat elektrolit padat yang banyak dikenal adalah Ag_2S , AgI, CuI, LiI. Bahan-bahan ini mempunyai sifat konduktivitas listrik yang tinggi yaitu $\sigma > 10^{-1}$ S/cm dan energi aktivasi yang rendah yaitu berkisar 0,1 eV

[1-3]. Tetapi bahan-bahan diatas akan bersifat sebagai konduktor superionik jika suhunya mencapai suhu transisi fasanya, yaitu suhu dimana bahan-bahan tersebut akan mengalami perubahan fasa [4]. Konduktivitas ionik disebabkan karena dalam proses konduksi, yang berperan adalah gerak ionnya dimana jumlah posisi kosong pada subkisi suatu kristal jauh lebih banyak dibandingkan dengan jumlah ion bebasnya, sehingga ion-ion dapat bergerak bebas dari satu posisi ke posisi lainnya [5].

Suhu transisi fasa bahan konduktor superionik yang tinggi (>100 °C) menjadi permasalahan utama dalam penggunaan bahan ini sebagai elektrolit sebuah baterai. Untuk dapat menggunakan bahan konduktor superionik pada suhu ruang, sintesis dapat dilakukan dengan cara mencampurkan bahan konduktor superionik dengan berbagai bahan seperti polimer, keramik, dan gelas.

Penggunaan bahan gelas sebagai campuran mempunyai keuntungan antara lain mudah dibuat dan divariasi bentuknya, suhu leleh yang tidak terlalu tinggi, tidak mempunyai batas butir, dan mempunyai daerah komposisi yang cukup lebar [6]. Bahan gelas seperti AgPO_3 , NaPO_3 , dan LiPO_3 , pada suhu ruang mempunyai konduktivitas ionik yang sangat rendah yaitu berkisar 10^{-7} S/cm, tetapi penambahan bahan konduktor superionik dapat meningkatkan konduktivitas ioniknya.

Penelitian mengenai pembuatan elektrolit padat $(\text{AgI})_x(\text{LiPO}_3)_{1-x}$ menggunakan metode *melt quenching* telah dilakukan peneliti sebelumnya, menunjukkan konduktivitas tertinggi pada suhu kamar diperoleh pada komposit $(\text{AgI})_{0,5}(\text{LiPO}_3)_{0,5}$ yaitu berkisar 10^{-3} S/cm [7]. Pembuatan elektrolit padat $(\text{LiI})_x(\text{LiPO}_3)_{1-x}$ menggunakan metode *melt quenching* juga sudah dilakukan dengan hasil konduktivitas tertinggi berkisar 10^{-7} S/cm [8]. Pada penelitian ini akan dibuat bahan konduktor superionik baru berbasis gelas LiPO_3 dengan campuran dua jenis konduktor superionik AgI dan LiI pada sistem $(\text{AgI})_{0,33}(\text{LiI})_{0,33}(\text{LiPO}_3)_{0,34}$ serta dipelajari karakteristik dari bahan tersebut.

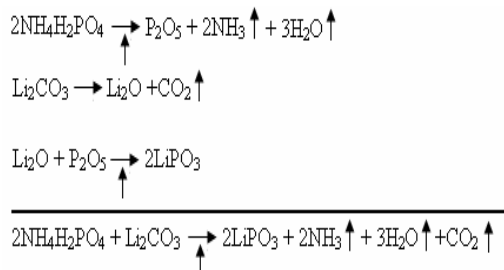
METODE PERCOBAAN

Bahan dan Peralatan

Bahan-bahan yang digunakan dalam pembuatan elektrolit padat berbasis gelas litium $(\text{AgI})_{0,33}(\text{LiI})_{0,33}(\text{LiPO}_3)_{0,34}$ adalah Li_2CO_3 99% dari Merck, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 98% dari Caledon, AgI 99% dari Soekawa, LiI 99,9% dan nitrogen cair. Sedangkan peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitis, *Thermolyne furnace 47900*, *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *LCR meter*, *Scanning Electron Microscope (SEM)*, *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, *Differential Thermal Analysis (DTA)*, krusibel porselen, tang krusibel dan wadah nitrogen cair.

Cara Kerja

Substrat LiPO_3 didapat dari mensintesis bahan Li_2CO_3 dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dengan cara dipanaskan secara bertahap hingga suhu 825 °C dengan total waktu selama

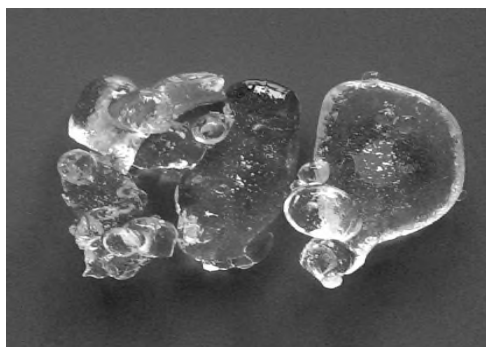


4 jam yang kemudian didinginkan secara mendadak dengan cara dimasukkan ke dalam nitrogen cair (*melt quenching*). Pembuatan bahan gelas LiPO_3 melalui reaksi kimia sebagai berikut [9]:

Untuk mensintesis elektrolit padat berbasis gelas $(\text{AgI})_{0,33}(\text{LiI})_{0,33}(\text{LiPO}_3)_{0,34}$ dilakukan dengan mencampur AgI, LiI dan LiPO_3 , dengan komposisi tertentu yang kemudian dipanaskan secara bertahap hingga suhu 900 °C dengan total waktu selama 6 jam yang kemudian didinginkan secara mendadak dengan cara memasukkan ke dalam nitrogen cair. Bahan yang diperoleh kemudian dikarakterisasi menggunakan *XRD*, *LCRmeter*, *SEM*, *DSC* dan *DTA*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

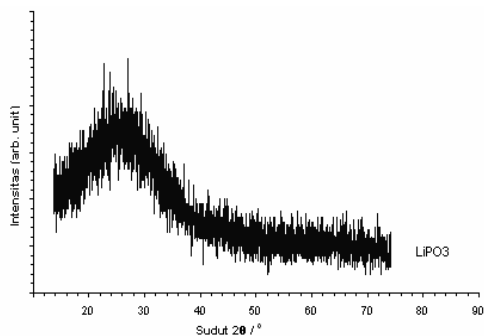
Bahan gelas LiPO_3 yang diperoleh berwarna jernih (Gambar 1), sedangkan bahan konduktor superionik



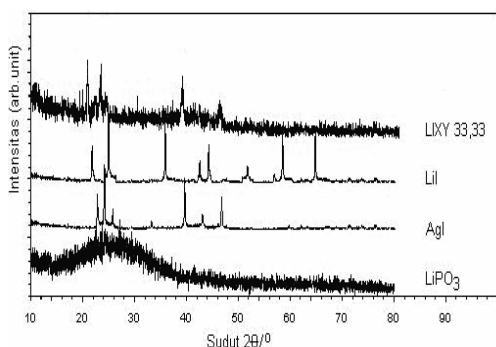
Gambar 1. Substrat LiPO_3



Gambar 2. Substrat LIXY 33,33



Gambar 3. Pola difraksi sinar-X $LiPO_3$



Gambar 4. Perbandingan pola difraksi sinar-X LIXY 33,33, AgI, LiI dan $LiPO_3$

berbasis gelas $(AgI)_{0,33}(LiI)_{0,33}(LiPO_3)_{0,34}$ berwarna kuning emas (Gambar 2).

Hasil karakterisasi difraksi sinar-X dapat dilihat pada Gambar 3. Dari Gambar 3 diketahui bahwa $LiPO_3$ memiliki puncak yang lebar dan berpusat pada 2θ sekitar 25° . Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa substrat $LiPO_3$ juga memiliki puncak yang lebar pada sudut hamburan yang sama [9]. Tetapi pada penelitian yang lain substrat $LiPO_3$ memiliki puncak yang tajam pada sudut hamburan tersebut [10]. Sudut hamburan yang melebar menunjukkan bahwa $LiPO_3$ memiliki struktur amorf. Sedangkan pola difraksi pada LIXY 33,33 juga menunjukkan sifat amorf tetapi ada beberapa puncak yang diduga berasal dari presipitat AgI. Hal ini terlihat dari pola spektrumnya yang mirip dengan spektrum AgI yaitu mempunyai puncak-puncak pada 2θ sekitar 25° , 39° dan 48° , sedangkan pola spektrum LiI tidak terlihat. Dari pola difraksi tersebut dapat diketahui bahwa LiI terlarut

sempurna, sedangkan AgI ada sebagian yang menjadi presipitat karena tidak terlarut di dalam gelas $LiPO_3$ seperti terlihat pada Gambar 4. Bahan-bahan ini diperoleh dengan cara pendinginan dengan cepat sehingga diharapkan kedua bahan ini akan bersifat amorf dengan tatanan atom yang acak dan tidak memiliki simetri periodik. Bahan amorf memiliki distribusi atom yang mirip dengan keadaan cairnya. Ketidakteraturan susunan atomnya diperlukan bagi terjadinya perpindahan ion cepat, sehingga bahan ini akan mempunyai konduktivitas ionik yang tinggi.

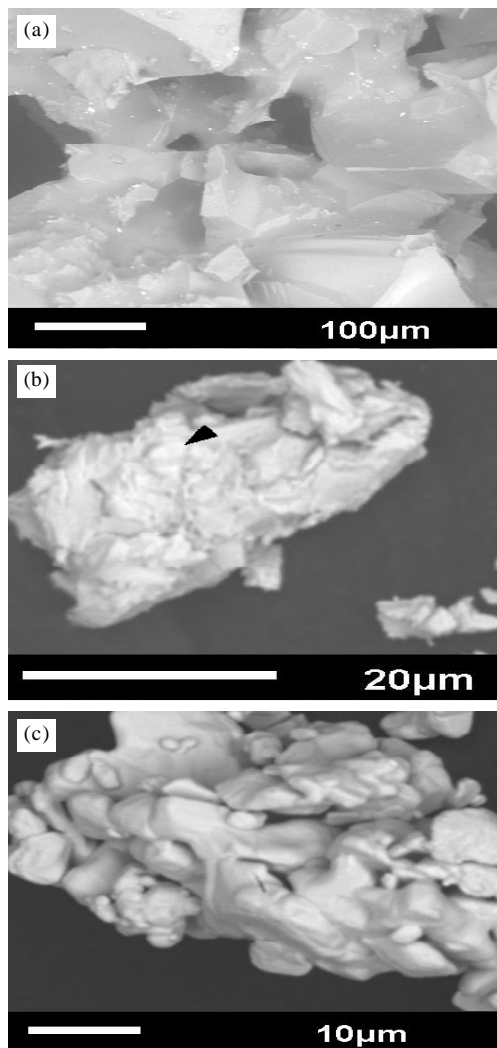
Sifat termal bahan konduktor superionik $(AgI)_{0,33}(LiI)_{0,33}(LiPO_3)_{0,34}$ dan $LiPO_3$ dipelajari menggunakan DSC hingga suhu $500^\circ C$ dan DTA hingga suhu $700^\circ C$. Hasil yang diperoleh ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1 memperlihatkan bahwa pengukuran menggunakan DTA $LiPO_3$ mempunyai suhu transisi gelas $145^\circ C$ dan suhu leleh $658^\circ C$, sedangkan menggunakan DSC suhu transisi gelasnya adalah $130^\circ C$ dan suhu lelehnya tidak terukur karena pengukuran dilakukan hanya sampai $500^\circ C$. Sementara itu pengukuran menggunakan DTA LIXY 33,33 mempunyai suhu transisi fasa $167^\circ C$ dan suhu leleh $531^\circ C$, sedangkan menggunakan DSC suhu transisi fasanya adalah $149^\circ C$ dan suhu lelehnya tidak terukur. Suhu transisi fasa LIXY 33,33 mempunyai nilai yang hampir sama dengan suhu transisi fasa AgI. Nilai ini kemungkinan disebabkan karena adanya presipitat AgI pada LIXY 33,33, terlihat bahwa suhu transisi fasanya lebih mendekati suhu transisi fasa AgI yaitu $150^\circ C$. Hal ini juga menguatkan data dari XRD yang menduga bahwa presipitat pada sampel LIXY 33,33 adalah AgI.

Analisis menggunakan foto SEM menunjukkan bahwa substrat $LiPO_3$ (Gambar 5(a)) mempunyai permukaan yang mulus tanpa adanya butiran-butiran, ini menunjukkan bahwa $LiPO_3$ adalah merupakan gelas murni dimana sifat gelas adalah tidak mempunyai batas butir. Foto SEM pada LIXY 33,33 (Gambar 5(b)) memperlihatkan adanya butiran-butiran bulat menyerupai bentuk AgI (Gambar 5(c)) pada permukaannya. Ini juga menguatkan dugaan bahwa presipitat yang terkandung pada sampel LIXY 33,33 adalah AgI.

Tabel 1. Data suhu transisi fasa (T_f), transisi gelas (T_g), kristalisasi (T_x), dan titik leleh (T_m) AgI, LiI, $LiPO_3$ dan LIXY 33,33 menggunakan DTA dan DSC

Sampel		$T_f(^{\circ}C)$		$T_g(^{\circ}C)$		$T_x(^{\circ}C)$		$T_m(^{\circ}C)$	
		DTA	DSC	DTA	DSC	DTA	DSC	DTA	DSC
AgI	Eksperimen	164	150	-	-	-	-	564	-
	Referensi	147 [11]		-	-	-	-	550 [11]	
LiI	Eksperimen	265	241	-	-	-	-	472	447
	Referensi	-	-	-	-	-	-	459 [12]	
$(LiPO_3)$	Eksperimen	-	-	145	130	-	-	658	-
	Referensi	-	-	149 [9]		396 [7]		645 [7]	
LIXY 33,33	Eksperimen	167	149	-	-	-	-	531	-



Gambar 5. Foto SEM a) LiPO₃, b) LIXY 33,33, c) AgI

Pengukuran konduktivitas bahan menggunakan LCRmeter mulai dari frekuensi 1 Hz sampai dengan 100 kHz pada tegangan 1 V. Analisis yang digunakan adalah model yang dikembangkan oleh Jonscher [13]. Hasil pengukuran konduktivitas dc pada suhu ruang dapat dilihat pada Tabel 2. Dari Tabel 2 terlihat bahwa konduktivitas tertinggi adalah LiI, nilai ini jauh lebih tinggi dari nilai referensi, tetapi nilai ini kemungkinan adalah konduktivitas elektronik yang diakibatkan oleh adanya air di dalam sampel. Hal ini disebabkan LiI sangat mudah menyerap air sehingga pada saat pengukuran yang dilakukan dalam waktu beberapa menit mengakibatkan sampel sudah banyak menyerap air.

Tabel 2. Hasil pengukuran konduktivitas DC pada suhu ruang

No	Sample Name	s	log σ_0 (S/cm)	σ_{dc} (S/cm)	Referensi σ_{dc} (S/cm)
1	AgI	0,091	-5,976	$3,00 \times 10^{-6}$	$0,6 - 1,0 \times 10^{-7}$ [14]
2	LiI	0,064	-4,072	$1,77 \times 10^{-4}$	4×10^{-7} [15]
3	LiPO ₃	0,088	-6,906	$1,72 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-8}$ [9]
4	LIXY 33,33	0,154	-5,630	$5,66 \times 10^{-6}$	-

Kandungan air pada LiI juga tampak pada hasil pengukuran menggunakan DSC dan DTA yaitu terjadinya peristiwa endotermik pada titik penguapan air pada suhu sekitar 110 °C.

Dari Tabel 2 juga terlihat bahwa konduktivitas LIXY 33,33 mengalami peningkatan jika dibandingkan dengan LiPO₃. Peningkatan konduktivitas ini diakibatkan oleh penambahan AgI dan LiI pada substrat gelas. AgI dan LiI yang terlarut di dalam gelas akan akan bertindak sebagai pemutus rantai fosfat dimana atom iodin akan menggantikan oksigen yang ada di ujung rantai. Dengan terputusnya rantai fosfat akan memudahkan kation untuk berdifusi.

AgI dan LiI yang ditambahkan pada LiPO₃ pada percobaan ini tidak bisa terlarut semua dan sebagian mengakibatkan terjadinya endapan (presipitat). Kandungan AgI dan LiI yang rendah pada gelas, menyebabkan konduktivitasnya menjadi rendah juga, karena meskipun terdapat ruang yang cukup bagi pergerakan ion-ion positifnya, namun jumlah ion-ion tersebut masih sedikit.

KESIMPULAN

Substrat gelas LiPO₃ yang diperoleh mempunyai struktur amorf, sedangkan LIXY 33,33 mempunyai struktur gabungan antara amorf dan kristalin yang diakibatkan oleh AgI yang tidak larut. Penambahan AgI dan LiI pada LiPO₃ dengan konsentrasi 0,33 (AgI) dan 0,33 (LiI) meningkatkan konduktivitas LiPO₃ sekitar 40 kalinya. Peningkatan ini masih dianggap kecil, oleh karena itu perlu dilakukan perbaikan pada teknik *melt quenching*-nya atau perlu juga dicoba untuk campuran dengan konsentrasi AgI dan LiI yang berbeda.

DAFTAR ACUAN

- [1]. M.Z.A. MUNSHI, *Hand Book of Solid State Batteries and Capacitors*, World Scientific, Singapore (1995)
- [2]. E. KARTINI, *Superionic Glass: Research and Development of New Solid Electrolyte for Rechargeable Battery*, *Proceeding The 2007 Conference on Solid State Ionic*, (2007).
- [3]. S.V. DVINSKIKH, I.V. MURIN, A.F. PRIVALOV, E. RÖSSLER, H. M. VIETH, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **240** (1998) 79-90
- [4]. R.K. SISTLA, M. SESHASAYEE, *Journal of Solid State Communications*, **113** (2000) 35-39
- [5]. GB. PAKHOMOV, S.L. NEVEROV, *Journal of Solid State Ionics*, **119** (1999) 235-244
- [6]. STEVE W. MARTIN, *Journal of American Ceramic Society*, **74** (1991) 1767-1784
- [7]. E. KARTINI, T. SAKUMA, K. BASAR, M. IHSAN, *Journal of Solid State Ionics*, (2008) (in press)

- [8]. J. P. MALUGANI and G. ROBERT, *Mater. Res. Bull.*, **14** (1979) 1075
- [9]. MOHAMMAD IHSAN, EVVY KARTINI, YOKI YULIZAR, *Jurnal Sains Materi Indonesia, Edisi Khusus Desember 2008*, (2008) 176-180
- [10]. GRENIER and Z. DURIFF, *Kristallogr.*, **137** (1973) 10
- [11]. S. HOSHINO, *Journal of The Physical Society of Japan*, **12** (1957) 315
- [12]. A. K. JONSCHER, *Nature*, **261** (1977) 673
- [13]. G COCHRANE and NH FLECHER, *J. Phys. Chem. Solid*, **32** (1971) 2557
- [14]. B. J. H. JACKSON and D. A. YOUNG, *J. Phys. Chem. Solid*, **30** (1969) 1973