

## ANALISIS STRUKTUR KRISTAL $\text{NaPO}_3$ PADA SUPERIONIK KOMPOSIT $(\text{AgI})_{0.5}(\text{NaPO}_3)_{0.5}$ DENGAN METODE RIETVELD

Supandi Suminta dan Evvy Kartini

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

### ABSTRAK

**ANALISIS STRUKTUR KRISTAL  $\text{NaPO}_3$  PADA SUPERIONIK KOMPOSIT  $(\text{AgI})_{0.5}(\text{NaPO}_3)_{0.5}$  DENGAN METODE RIETVELD.** Telah berhasil disintesis bahan baru superionik komposit  $(\text{AgI})_{0.5}(\text{NaPO}_3)_{0.5}$ , melalui metode pendinginan cepat. Pengukuran struktur kristal dilakukan menggunakan Difraktometer Sinar-X di Departemen Fisika Universitas Ibaraki, Jepang. Profil pola difraksi Sinar-x bahan baru tersebut memperlihatkan beberapa puncak *Bragg* menunjukkan kesesuaian dengan kristal presipitat  $(\text{NaPO}_3)_n$  dan kristal  $\gamma\text{-AgI}$ . Analisis struktur kristal dengan metode *Rietveld* pada fasa natrium meta-fosfat  $(\text{NaPO}_3)_n$  dan fasa  $\gamma\text{-AgI}$ , telah dilakukan. Hasil *refinement* masing-masing fasa menunjukkan bahwa struktur kristal presipitat tersebut teridentifikasi dari campuran fasa natrium meta-fosfat  $(\text{NaPO}_3)_n$ , simetri grup ruang  $I4_1/a$  No.88, tetragonal, parameter kisi  $a = b = 13,32(3)\text{\AA}$  dan  $c = 6,22(3)\text{\AA}$  dan fasa  $\gamma\text{-AgI}$  simetri grup ruang F-43m No 216, FCC dengan parameter kisi  $a = 6,49(3)$ . Tiga puncak kuat pada refleksi  $hk0$  dengan intensitas tinggi berasal dari presipitat  $(\text{NaPO}_3)_n$  terletak pada sudut  $2\theta = 19,144^\circ$  bidang (220),  $2\theta = 26,009^\circ$ , bidang (400) dan  $2\theta = 30,45^\circ$  bidang (420). Hasil difraksi ini menunjukkan bahwa presipitat tersebut, benar-benar presipitat dari kristal  $\text{NaPO}_3$  bukan amorf. Sedangkan puncak lainnya merupakan puncak fasa  $\gamma\text{-AgI}$  pada sudut  $2\theta = 39,183^\circ$  bidang (220) yang berimpit dengan puncak presipitat  $(\text{NaPO}_3)_n$ , pada sudut  $2\theta = 38,783^\circ$  bidang (251). Satu puncak tunggal dengan intensitas tinggi, terletak pada sudut  $2\theta = 23,690^\circ$  bidang (111) adalah milik fasa  $\gamma\text{-AgI}$ . Beberapa puncak *Bragg* yang muncul teridentifikasi berasal dari struktur kristal presipitat  $\text{NaPO}_3$  dan fasa  $\gamma\text{-AgI}$ .

**Kata kunci :** Struktur kristak, *Rietveld*, komposit, superionik

### ABSTRACT

**STRUCTURE ANALYSIS OF THE CRYSTAL  $\text{NaPO}_3$  ON THE SUPERIONIC COMPOSITE  $(\text{AgI})_{0.5}(\text{NaPO}_3)_{0.5}$  BY USING A RIETVELD METHOD.** The new  $(\text{AgI})_{0.5}(\text{NaPO}_3)_{0.5}$  superionik composite glass has been successfully synthesized by melt quenching method. The measurement of the crystal structure has been carried out by using an X-ray Diffractometer at Physics Department of Ibaraki University, Japan. The X-ray Diffraction pattern shows some Bragg peaks that correspond to the precipitate  $\text{NaPO}_3$  and the Crystalline  $\gamma\text{-AgI}$ . Analysis of the crystal structure of the Superionik Composite  $(\text{AgI})_{0.5}(\text{NaPO}_3)_{0.5}$  has been performed by using a Rietveld method. The refinement results show that  $\text{NaPO}_3$  has a symmetry space group  $I4_1/a$  No.88, tetragonal, lattice parameters  $a = b = 13.32(3)\text{\AA}$  and  $c = 6.22(3)\text{\AA}$ , while  $\gamma\text{-AgI}$  phase has a symmetry space group F-43m No 216, FCC, lattice parameters  $a = 6.49(3)$ . The results show that the  $\text{NaPO}_3$  is not an amorphous phase but it has been precipitated on  $(\text{AgI})_{0.5}(\text{NaPO}_3)_{0.5}$ . The crystal structure of  $\text{NaPO}_3$  was identified by three strong Bragg peaks correspond to the  $hk0$  reflections at  $2\theta = 19.144^\circ$  (220),  $2\theta = 26.009^\circ$  (400) and  $2\theta = 30.45^\circ$  (420), while the Bragg peak at  $2\theta = 38.783^\circ$  (251) coincides with the peak at  $2\theta = 39.183^\circ$  (220) from  $\gamma\text{-AgI}$ . Another strong Bragg peak at  $2\theta = 23.69^\circ$  is belong to  $\gamma\text{-AgI}$  (111).

**Key words :** Crystal structure, Rietveld, composite, superionik

### PENDAHULUAN

Bahan konduktor superionik merupakan padatan dengan konduktivitas ionik sangat tinggi sebesar  $10^{-2}$  s/cm pada suhu tinggi [1], contohnya AgI dan  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Namun dengan penambahan substrat gelas akan diperoleh sistem konduktor superionik berbasis gelas dengan konduktivitas tinggi pada suhu ruang. Keunggulan konduktor berbasis gelas dibandingkan

dengan padatan superionik lain terutama adalah konduktivitasnya tinggi sekitar  $10^{-2}$  S/cm pada seluruh daerah suhu [2]. Oleh karena itu konduktor superionik berbasis gelas dapat diaplikasikan sebagai elektrolit padat di dalam perangkat elektrokimia [3] seperti baterai zat padat, sel bahan bakar, sensor kimia dan jendela cerdas [4]. Jika dibandingkan dengan padatan elektrolit

berbasis keramik atau polikristal, konduktor superionik berbasis gelas memiliki beberapa keunggulan yaitu bersifat *inert* terhadap difusi *iodine* dan kelembaban, bersifat isotropik, tidak memiliki batas butir, mudah divariasi untuk struktur tertentu dengan mengubah komposisi kimianya dan mudah dibentuk dalam lapisan tipis serta konduktivitas listrik tinggi pada suhu ruang [5].

Gelas keluarga perak  $\text{AgPO}_3$  [5] dan juga gelas keluarga alkali  $\text{NaPO}_3$  merupakan bahan yang tembus pandang (*transparent*) yang memiliki struktur acak (amorf). Meskipun demikian, gelas tersebut dipercaya mempunyai struktur yang terdiri dari satuan tetrahedral  $\text{PO}_4$  yang membentuk jaringan acak dengan dua sudut berjembatan oksigen (*bridging oxygens* = BO) dan dua sudut tak berjembatan oksigen (*non bridging oxygen* = NBO). Hubungan silang (*cross linking*) rantai fosfat terjadi dengan ikatan ionik  $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$  dan satu ikatan tunggal tak-berjembatan oksigen. Hal ini ditunjukkan dengan menggunakan teknik hamburan neutron, dimana pola hamburan berbentuk amorf, serta puncak-puncak amorf mengindikasikan pengaruh interaksi atom yang dominan.

Diantara bahan konduktor superionik gelas yang paling sering diteliti adalah keluarga perak-fosfat  $\text{AgI-AgPO}_3$  [6]. Berbagai penelitian telah dilakukan pada sistem tersebut, baik oleh peneliti di luar negeri maupun oleh kelompok superionik P3IB-BATAN [7]. Gelas  $\text{AgPO}_3$  pada dasarnya terdiri dari rantai fosfat  $\text{PO}_4$  berbentuk tetrahedral sebagaimana telah dijelaskan diatas dan memiliki konduktivitas listrik rendah yaitu sekitar  $10^{-7}$  S/cm pada suhu ruang, namun setelah ditambahkan AgI konduktivitasnya meningkat sampai pada  $10^{-2}$  S/cm, misalnya untuk gelas  $(\text{AgI})_{0,55}(\text{AgPO}_3)_{0,45}$  [8]. 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 neutron dan simulasi RMC [5].

E. Kartini dan M.Collins [9] telah melakukan penelitian dengan meningkatkan persentase garam dopan AgI pada gelas  $\text{AgPO}_3$  sehingga melebihi batas

kelarutan (solubility limit), misalnya pada komposisi  $(\text{AgI})_{0,7}(\text{AgPO}_3)_{0,3}$ . Pola difraksi sinar-x menunjukkan bahwa sebagian bahan telah terkristalisasi, dimana kristal tersebut berasal dari presipitasi  $\alpha$  dan  $\beta$  yang menyebar pada matriks gelas  $\text{AgI-AgPO}_3$  [9]. Tatsumisago, dkk [8] melakukan percobaan pada AgI,  $\text{Ag}_2\text{O}$  dan  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Hasil difraksi sinar-x menunjukkan presipitat berasal dari  $\alpha$ -AgI. Bahan baru tersebut yang merupakan campuran dari gelas dan kristal dinamakan gelas komposit superionik (*superionic composite glass*) [9]. 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  $\alpha$ -AgI ke  $\beta$ -AgI pada komposit gelas tersebut.

Pengembangan penelitian pada gelas komposit superionik telah dilakukan pada beberapa sistem  $\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_x\text{O}_y$  yaitu dengan mengubah oksida pembentuk gelas  $\text{M}_x\text{O}_y$  seperti  $\text{B}_3\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  dan  $\text{MoO}_3$  [8,10]. Namun sejauh ini, belum dikembangkan komposit gelas dengan bahan dasar  $\text{Na}_2\text{O}$  atau pengganti komponen  $\text{Ag}_2\text{O}$  sebagai oksida pengubah gelas (*glass forming oxides*). Hal ini menarik untuk dikembangkan karena unsur Na lebih banyak terdapat di alam dibandingkan dengan unsur Ag, dan harganya jauh lebih murah dan ekonomis. Oleh karena itu, dikembangkan gelas komposit baru yaitu  $\text{AgI-NaPO}_3$ , karena selain harganya murah, dan pembuatannya lebih mudah.

Penelitian kristal *Sodium Kurrol Salt* atau dinamakan *sodium meta-phosphat*,  $(\text{NaPO}_3)_n$  telah dikembangkan oleh Immirzi, dkk (1982) [11], dengan menggunakan metode *Rietveld* dari data intensitas difraksi serbuk sinar-X. Dalam penelitiannya telah ditemukan dua model hasil penghalusan dengan simetri grup ruang  $I 4_1/a$  No.88 yang sama adalah : pertama (model 1)  $a = b = 13,177(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,940(3) \text{ \AA}$  dan kedua (model 2)  $a = b = 13,176(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,931(3) \text{ \AA}$ . Data koordinat atom (posisi atom) dan B isotropik masing atom model 1 dan model 2 adalah seperti pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Sumber data dari hasil penelitian Immirzi, dkk [11]

Atom	Model 1			Model 2			1 & 2
	x	y	z	x	y	z	B Iso.
Na	0,3865(22)	-0,1856(13)	0,43799(43)	0,40219(15)	-0,1619(15)	0,3509(41)	0,63
P	0,3423(18)	-0,0861(18)	-0,0827(52)	0,3266(16)	-0,1002(19)	-0,0623(26)	0,30
O	0,3356(34)	0,0350(19)	-0,0952(62)	0,3655(27)	0,0145(17)	-0,0830(39)	0,48
O'	0,3681(90)	-0,1951(23)	-0,0843(26)	0,4237(41)	-0,1705(28)	-0,0691(13)	0,69
O''	0,3312(71)	-0,1074(55)	-0,3254(56)	0,2618(41)	-0,1258(48)	-0,2572(44)	1,03

Bahan superionik komposit berbasis gelas sistem  $(\text{AgI})_x(\text{NaPO}_3)_{1-x}$  pada  $x = 0,6$  dan  $0,7$  telah diteliti [15], dan bahan ini mengandung fasa kristalin dan gelas yang didominasi fasa AgI kristalin dengan konduktivitas ion sebesar  $\pm 2 \times 10^{-4}$  S/cm pada suhu ruang. Pada penelitian ini akan diuraikan cara pembuatan gelas  $\text{NaPO}_3$ , dan presipitat pada komposit  $(\text{AgI})_x(\text{NaPO}_3)_{1-x}$  pada  $x = 0,5$ . Untuk mengetahui struktur kristal dari presipitat  $\text{NaPO}_3$  dalam komposit  $(\text{AgI})_{0,5}(\text{NaPO}_3)_{0,5}$ , dilakukan pengukuran dengan difraksi sinar-x pada suhu ruang, hasilnya dibandingkan dengan data difraksi kristal sodium meta fosfat,  $(\text{NaPO}_3)_n$  [11] dan AgI kristalin dengan fasa  $\gamma$ -AgI dalam gelas  $(\text{AgI})_{0,7}(\text{NaPO}_3)_{0,3}$  [12]. Analisis struktur ini menggunakan metode Rietveld.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengidentifikasi struktur kristal superionik komposit gelas  $(\text{AgI})_{0,5}(\text{NaPO}_3)_{0,5}$ . Perubahan garam dopan AgI (x) pada superionik komposit  $(\text{AgI})_x(\text{NaPO}_3)_{1-x}$  berbasis gelas, menyebabkan perubahan  $\text{NaPO}_3$  yang bersifat amorf menjadi kristalin (presipitat). Hasil penelitian ini diharapkan dapat teridentifikasi fasa-fasa yang muncul akibat perubahan x (AgI) pada bahan superionik komposit  $(\text{AgI})_x(\text{NaPO}_3)_{1-x}$  berbasis gelas, sehingga ditemukan harga x yang tepat dan bahan superionik komposit unggul sebagai bahan elektrolit padat.

## METODE PERCOBAAN

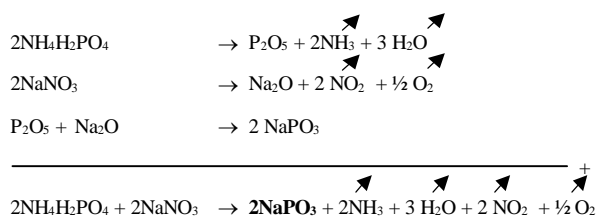
### Preparasi Sampel

Untuk membuat bahan superionik berbasis gelas diperlukan tiga komponen, yaitu garam dopan, oksida pembentuk gelas dan oksida pembentuk jaringan. Sebagai bahan pembentuk gelas dan pembentuk jaringan digunakan  $\text{P}_2\text{O}_5$  dan  $\text{Na}_2\text{O}$ , dimana setelah dicampur menjadi gelas dasar  $\text{NaPO}_3$ . Untuk mendapatkan sifat superionik, bahan ini dicampur dengan AgI kristalin sebagai garam dopan.

Terdapat dua tahapan sintesis yaitu pembuatan gelas  $\text{NaPO}_3$  dan pembuatan gelas komposit  $(\text{AgI})_{0,5}(\text{NaPO}_3)_{0,5}$ .

### Tahapan Pembuatan Gelas $\text{NaPO}_3$

Persamaan reaksi kimia :

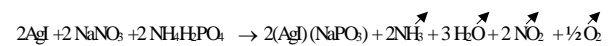


Gelas  $\text{NaPO}_3$  dibuat dengan cara mencampurkan bahan awal,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Koso Chemical, 98 %) dan  $\text{NaNO}_3$  (Sterm Chemical, 98 %) sesuai dengan perbandingan berat (g) masing-masing adalah

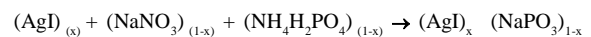
3,4152 : 6,9711. Campuran bahan tersebut ditambah pasta, digerus dalam mortar hingga halus dan homogen, kemudian disimpan dalam *crucible porcelaine*. Selanjutnya dimasukkan ke dalam *Furnace* dan dipanaskan. Pemanasan dilakukan secara bertahap selama 3 jam sampai dengan suhu  $800^\circ\text{C}$ . Lelehan campuran tersebut dituangkan ke dalam cetakan berbentuk tabung yang terbuat dari bahan kuningan yang telah terlebih dahulu didinginkan dalam lingkungan nitrogen cair. Teknik pendinginan tersebut dinamakan *melt-quenching* atau *rapid-quenching*. Gelas yang terbentuk berwarna putih transparan.

### Pembuatan Komposit Superionik $(\text{AgI})_{0,5}(\text{NaPO}_3)_{0,5}$

Persamaan reaksi kimia :

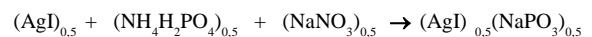


Reaksi kimia disederhanakan menjadi :



bila perbandingan komposisi dopan dengan gelas 50 % : 50%, maka  $x = 0,5$

Persamaan menjadi :



Gelas komposit  $(\text{AgI})_{0,5}(\text{NaPO}_3)_{0,5}$ , dibuat dengan mencampurkan bahan awal, AgI (Aesar, 99,9 %),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Koso Chemical, 98%) dan  $\text{NaNO}_3$  (Sterm Chemical, 98%) sesuai dengan perbandingan berat (g) masing-masing adalah 3,4152 : 6,9711 : 2,5234. Campuran bahan tersebut digerus hingga halus dan homogen, kemudian disimpan dalam *crucible porcelaine*. Selanjutnya dimasukkan ke dalam *furnace* dan dipanaskan. Pemanasan dilakukan secara bertahap sebagaimana diuraikan pada pembuatan gelas  $\text{NaPO}_3$  diatas. Warna gelas/presipitat komposit yang diperoleh yaitu kuning transparan. Hasil cuplikan tersebut kemudian dihaluskan untuk karakterisasi struktur kristalnya. Kedua preparasi sampel tersebut dilakukan di Laboratorium Preparasi Sampel, BBM, P3IB-BATAN.

### Pengukuran dengan Difraksi Sinar-X

Untuk menguji kualitas dari bahan komposit yang dibuat, pertama kali dilakukan dengan menggunakan XRD Philips pada Bidang Bahan Maju P3IB-BATAN. Sedangkan untuk mengetahui perubahan dan sifat struktur terhadap pengaruh suhu, dan variasi x dilakukan dengan XRD pada Departemen Fisika, Universitas Ibaraki, Jepang. Pada makalah ini hanya akan dibahas hasil pengukuran pada suhu ruang, dan selanjutnya dianalisis dengan metode Rietveld menggunakan program RIETAN. Data difraksi diproses melalui program Igor Pro, diperoleh data dalam bentuk gambar pola difraksi antara posisi sudut dan intensitas. Dari teori difraksi, menjelaskan bahwa puncak-puncak ini

merepresentasikan bidang-bidang refleksi suatu bahan yang diamati. Posisi puncak berhubungan dengan posisi bidang refleksi dalam sel satuan, sedangkan intensitas terkait dengan jumlah dan posisi atom dalam sel satuan.

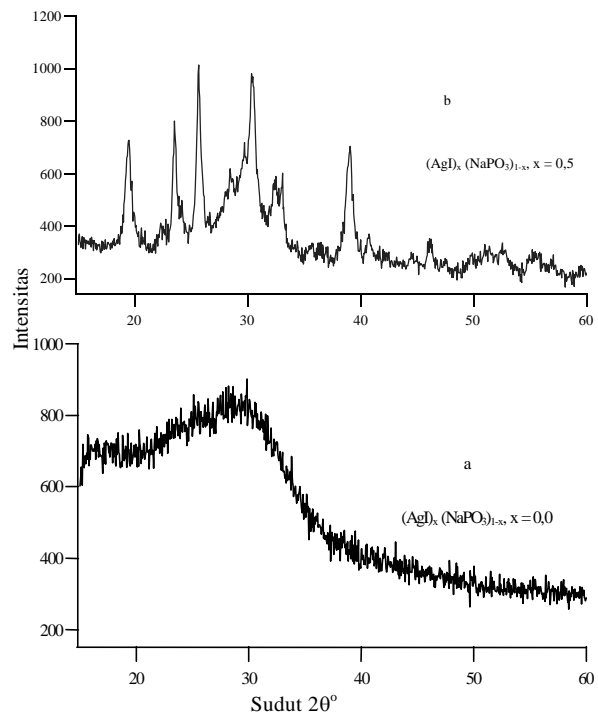
## Identifikasi Fasa

Analisis atau identifikasi struktur kristal dengan metode *Rietveld* diperlukan suatu proses analisis dengan cara mengasumsikan suatu model struktur. Pengambilan asumsi ini biasanya dilakukan dengan membandingkan pola yang dihasilkan oleh pola-pola paduan lain yang sejenis (*prototype* yang sama) dan telah berhasil diidentifikasi. Dari proses ini diharapkan akan diperoleh informasi sistem struktur kristal yang mungkin dimiliki oleh bahan yang diamati. Proses ini disebut dengan proses identifikasi fasa. Selanjutnya berdasarkan model struktur yang diajukan dilakukan proses penghalusan (*refinement*) data parameter-parameter struktur kristal sehingga diperoleh kesesuaian atau kecocokan antara data pola difraksi pengamatan dengan pola difraksi perhitungan. Prinsip inilah yang digunakan dalam metode analisis *Rietveld*.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi superionik komposit  $(AgI)_{0,5}(NaPO_3)_{0,5}$  (*raw data*) pada  $x = 0,5$  dan  $0,0$  pada suhu ruang disajikan pada Gambar 1. Pada  $x = 0,0$  dan  $0,5$  antara  $2\theta = 15,00^\circ$  sampai dengan  $2\theta = 50,00^\circ$ . Pada  $x = 0,0$  (Gambar 1a) terlihat hanya daerah puncak lebar seperti bukit dan kuat, menandakan bahwa bahan tersebut didominasi oleh gelas dan bersifat amorf. Pada umumnya semakin tinggi nilai  $x$  semakin tinggi dan kuat puncak-puncaknya yang menempati pada daerah lebar. Pada  $x = 0,5$  puncak lebar semakin tidak terlihat yang ditempati oleh puncak-puncak tinggi dan kuat (lihat Gambar 1b), menandakan bahwa bahan tersebut adalah bukan gelas tetapi kristal yang tidak diketahui (*unknown*). Profil ini berbeda dengan profil pola difraksi keluarga perak fosfat  $(AgI)_{0,5}(AgPO_3)_{0,5}$  [5] yang menunjukkan puncak lebar berstruktur amorf. Dari puncak-puncak yang muncul diasumsikan bahwa puncak *Bragg* tersebut berasal dari bahan dasar pembuat komposit superionik  $(AgI)_x(NaPO_3)_{1-x}$  yakni *dopan* AgI dan  $NaPO_3$ , dengan demikian bahwa puncak-puncak *Bragg* tersebut berasal dari fasa  $\gamma$ -AgI dan sodium meta-phosphat ( $NaPO_3$ ).

Dengan teridentifikasinya presipitat  $(NaPO_3)_n$ , di dalam  $(AgI)_x(NaPO_3)_{1-x}$  pada  $x = 0,5$  maka fungsi  $NaPO_3$  sebagai matriks gelas berstruktur amorf tidak berlaku, karena  $(AgI)_{0,5}(AgPO_3)_{0,5}$  yang terbentuk adalah struktur kristal. Sedangkan pada keluarga perak fosfat,  $AgPO_3$  berfungsi sebagai *frame* (gelas), dan AgI tersolidifikasi dalam matriks gelas [5]. Penemuan bahan baru ini sangat menarik untuk dipelajari, oleh karena itu perlu dilakukan penelitian lebih lanjut.



Gambar 1. Profil pola difraksi komposit superionik  $(AgI)_x(NaPO_3)_{1-x}$   $x = 0,0$  dan  $x = 0,5$  hasil XRD  
 a)  $x = 0,0$  raw data, b)  $x = 0,5$  raw data

Analisis kualitatif cara *Hanawalt* sulit untuk mengidentifikasi presipitat superionik komposit ini, karena belum tersedianya kartu data difraksi dari *indeks numerik* ASTM. Disamping itu senyawa yang tak diketahui ini terdiri dari campuran beberapa fasa, maka cara *Hanawalt* ini menjadi semakin rumit.

Solusi terbaik untuk memecahkan identifikasi ini adalah dengan metode *Rietveld*. Metode dengan cara memasukkan data parameter struktur (sebagai acuan) seperti : faktor hamburan atom, simetri grup ruang, komposisi atom pembentuk fasa, parameter kisi, sudut  $\alpha$ ,  $\beta$ , dan  $\gamma$ , dan posisi atom dari struktur kristal yang telah direkomendasikan.

Analisis struktur dengan *RIETAN* dilakukan dengan cara mengasumsikan bahwa bahan komposit AgI- $NaPO_3$  terdiri dari campuran fasa *sodium-meta phosphat* ( $NaPO_3$ ) dan  $\gamma$ -AgI, masing-masing bersistem kristal Bravais tetragonal, simetri grup ruang  $I4_1/a$  dan kubik FCC, simetri grup ruang F-4 3 m No. 216.

## Penghalusan Fasa $\gamma$ -AgI dan $NaPO_3$

Analisis struktur kristal (metode *Rietveld*) fasa *sodium-meta phosphat* ( $NaPO_3$ ) murni, atau disebut *Sodium Kurrol Salt*, telah dilaporkan oleh A. IMMIRZI [10]. *Refinement* dilakukan dengan menggunakan dua model data koordinat atom simetri grup ruang  $I4_1/a$  No.88. dan posisi *Wyckoff* 16f. Karena nilai kualitas *fitting* hasil penghalusan A.IMMIRZI diperoleh nilai Rwp terkecil dan *goodness-of-fit*, S yang paling memuaskan, maka analisis struktur kristal dilakukan menggunakan cara

pendekatan model 2, agar mendapatkan kualitas *fitting* yang maksimal. Hasil penghalusan akhir fasa  $\text{NaPO}_3$  diperoleh harga  $R_{wp} = 10,15\%$  dan  $S = 1,9603$ . Fasa  $\gamma\text{-AgI}$  dari data difraksi neutron pada suhu ruang telah dilaporkan [13], data parameter struktur ini dapat digunakan sebagai acuan untuk identifikasi fasa  $\gamma\text{-AgI}$ . Penghalusan dilakukan menggunakan posisi *Wyckoff* 24g, simetri grup ruang  $F-43m$  No.216. Hasil penghalusan akhir fasa  $\gamma\text{-AgI}$  diperoleh harga  $R_{wp} = 19,49\%$  dan  $S = 3,7217$ . Ke dua fasa hasil penghalusan ini tidak memuaskan, hal ini disebabkan bahan tersebut masih dalam proses kristalisasi, namun data hasil perhitungan menunjukkan kesesuaian dengan data pengamatan. Dengan demikian fasa yang tidak diketahui telah teridentifikasi. Harga  $S$  maksimum yang diperbolehkan adalah 1,35 [14].

Data parameter struktur dan posisi atom dan data refleksi *Bragg* hasil penghalusan *Rietan* masing-masing fasa  $\text{NaPO}_3$  dan  $\gamma\text{-AgI}$  dalam komposit  $(\text{AgI})_{0,5}(\text{NaPO}_3)_{0,5}$ , dan sebagai perbandingan data parameter struktur *Na-Kurrol Salt* hasil penelitian A. IMMIRZI, dkk [11] disajikan pada Tabel 1 dan Tabel 2.

Parameter kisi (Tabel 1) fasa *sodium-meta phosphate* ( $\text{NaPO}_3$ ) hasil refinement dengan RIETAN lebih besar dibandingkan dengan hasil penelitian A. IMMIRZI, dkk [11], hal ini disebabkan bahan penelitian yang digunakan oleh mereka adalah bahan murni disebut *Sodium Kurrol Salt*, sedangkan bahan yang diteliti adalah bahan komposit dari proses pendinginan cepat sehingga *sodium-meta phosphate* ( $\text{NaPO}_3$ ) yang terbentuk masih dalam proses kristalisasi, belum terbentuk kristal sempurna [16]. Ditunjukkan

**Tabel 2.** Data parameter struktur dan posisi atom fasa  $\text{NaPO}_3$  dan  $\gamma\text{-AgI}$ , hasil penghalusan dengan RIETAN

Fasa natrium-meta Fosfat ( $\text{NaPO}_3$ )					
Komposit $(\text{AgI})_{0,5}(\text{NaPO}_3)_{0,5}$			Na-Kurrol Salt (murni)*		
Parameters Kisi : a = b = 13,32(3), c = 6,22(2), V = 1247(6) Å <sup>3</sup>			Parameters Kisi : a = b = 13,176(6), c = 5,951(3) model 2		
Grup ruang : I4 <sub>1</sub> /a No.88 (tetragonal), Rumus Kimia : $(\text{NaPO}_3)_n$					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B <sub>iso</sub>
Na (16f)	0,0625 (fix)	0,407(4)	-0,163(4)	0,120(6)	0,63(fix)
P (16f)	0,0625 (fix)	0,479(6)	-0,086(4)	0,078(8)	6(2)
O <sub>1</sub> (16f)	0,0625 (fix)	0,322(6)	0,110(8)	0,13(2)	2,48(fix)
O <sub>2</sub> (16f)	0,0625 (fix)	0,517(9)	-0,22(1)	-0,53(2)	1,29(5)
O <sub>3</sub> (16f)	0,0625 (fix)	0,20(1)	-0,019(9)	-0,26(2)	1,03(fix)
Fasa $\gamma\text{-AgI}$					
Parameters Kisi : a = b = c = 6,50(3), V = 274(2) Å <sup>3</sup> , Grup ruang : F-43m (kubik)					
Rumus Kimia : $\text{Ag}_4\text{I}_4$					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B <sub>iso</sub>
Ag (24g)	0,1667 (fix)	0,006	0,00	0,00	0,5(fix)
I (4a)	1,0 (fix)	0,25	0,25	0,25	0,52(fix)

Catatan : \* Hasil penelitian A. IMMIRZI, dkk [11]

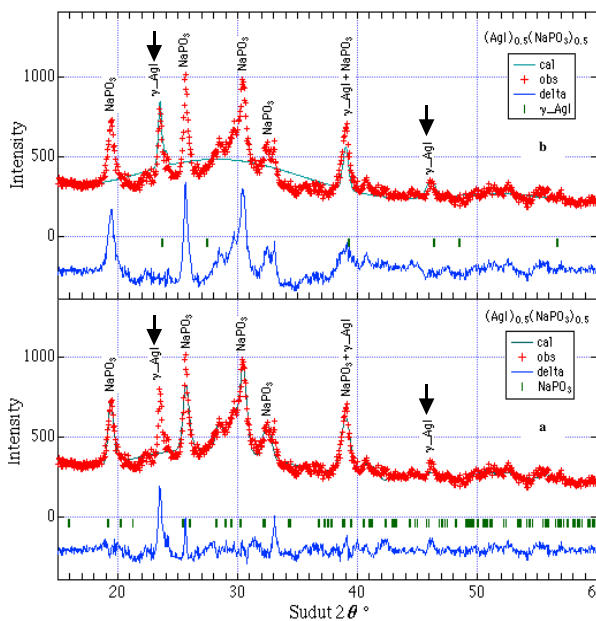
**Tabel 3.** Data Indeks *Miller* (hkl), sudut  $2\theta$  dan jarak antar bidang, d fasa  $\text{NaPO}_3$  dan  $\gamma\text{-AgI}$  hasil penghalusan dengan RIETAN

Fasa	h k l	$2\theta^\circ$	d	FWHM
$(\text{NaPO}_3)_n$	220	19,144	4,6321	0,4736
	400	26,009	3,4231	0,5752
	420	30,450	2,9547	0,6674
	251	38,783	2,3199	0,8967
$\gamma\text{-AgI}$	111	23,690	3,7527	0,3143
	220	39,183	2,2972	0,4717
	311	46,301	1,9593	0,8643

Hasil penelitian A. IMMIRZI, dkk [11] : pada  $2\theta^\circ = 19,1^\circ$  (220),  $27,0^\circ$  (400) dan  $30,4^\circ$  (420), bahan Na- Kurrol Salt (murni)

dengan bentuk puncak *Bragg* yang masih lebar dan semakin kuat (lihat Gambar 1b). Data refleksi *Bragg* hasil penghalusan dengan *RIETAN* disajikan pada Tabel 2.

Posisi sudut  $2\theta^\circ = 26,009^\circ$  bidang (400) (Tabel 2) lebih kecil dibandingkan dengan hasil penelitian A. IMMIRZI, dkk [11], hal ini disebabkan juga oleh proses pendinginan cepat dengan bentuk puncak yang lebar. Namun demikian dengan mengasumsikan presipitat tersebut sebagai *Na-Kurrol Salt* dengan simetri grup ruang  $I4_1/a$  No.88 (tetragonal), posisi atom dan parameter kisi sebagai acuan dapat diperlihatkan puncak-puncak hasil perhitungan yang berkesesuaian dengan puncak-puncak pengamatan seperti terlihat pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Profil pola difraksi superionik komposit  $(AgI)_{0,5}(NaPO_3)_{0,5}$  hasil *refinement* dengan *RIETAN* a) fasa  $NaPO_3$  dan b) fasa  $\gamma$ -AgI

Gambar 2 menunjukkan profil pola difraksi hasil *refinement* dari ke dua fasa secara terpisah yang terdapat dalam superionik komposit  $(AgI)_{0,5}(NaPO_3)_{0,5}$ , yaitu masing-masing fasa  $(NaPO_3)_n$  (Gambar 2a) dan fasa  $\gamma$ -AgI (Gambar 2b). Penggabungan analisis kedua fasa dalam proram *RIETAN* sangat sulit dan tidak dapat dilakukan dalam sampel ini karena terjadi *divergency* (penyimpangan).

Bentuk profil ini menggambarkan kecocokan (*fitting*) intensitas difraktogram berkas Sinar-X antara hasil pengamatan dengan perhitungan. Tanda (+) adalah data hasil pengamatan, garis malar (—) adalah data perhitungan, garis vertikal dibawahnya (|) adalah posisi sudut puncak fasa atau indeks *Miller* dan garis mendatar (—) di bawah garis vertikal adalah gambaran selisih hasil pengamatan dengan perhitungan.

Pada Gambar 2a adalah profil pola difraksi fasa *sodium meta-phosphat*  $(NaPO_3)_n$  hasil penghalusan dengan *RIETAN* di dalam bahan komposit superionik

$(AgI)_{0,5}(NaPO_3)_{0,5}$  bahwa atom Na, P dan O terdistribusi pada keadan posisi *Wyckoff* 16f dan hasil akhir *refinement* diperoleh kualitas *fitting* sebesar  $Rwp = 10,15\%$ . Gambar 2b adalah profil pola difraksi fasa  $\gamma$ -AgI hasil penghalusan dengan *RIETAN* di dalam bahan komposit superionik  $(AgI)_{0,5}(NaPO_3)_{0,5}$ , bahwa atom Ag terdistribusi pada keadan posisi *Wyckoff* 24g dan hasil akhir *refinement* diperoleh harga kualitas *fitting* sebesar  $Rwp = 19,49\%$ . Data kesesuaian (*criteria-of-fit*), *goodness-of-fit*, *S* hasil *refinement* *RIETAN* masing-masing  $S = 1,9603$  untuk fasa *sodium meta-phosphat*  $(NaPO_3)_n$  dan  $S = 3,7217$  untuk  $\gamma$ -AgI, keduanya tidak memuaskan. Harga *S* maksimum yang diperbolehkan adalah 1,35 [14].

Dari hasil *refinement*, beberapa puncak *Bragg* (Gambar 2) yang muncul teridentifikasi berasal dari presipitat  $NaPO_3$  dan  $\gamma$ -AgI. Hasil *refinement* masing-masing fasa menunjukkan bahwa presipitat tersebut teridentifikasi dari campuran fasa *sodium meta-phosphat*  $(NaPO_3)_n$ , simetri grup ruang  $I4_1/a$  No.88, tetragonal, parameter kisi  $a = b = 13,32(3)\text{\AA}$  dan  $c = 6,22(3)\text{\AA}$  dan fasa  $\gamma$ -AgI simetri grup ruang F-43m No 216, FCC dengan parameter kisi  $a = 6,49(3)\text{\AA}$ . Tiga puncak (Tabel 2) yang berkaitan dengan refleksi  $hk0$  dengan intensitas tinggi berasal dari presipitat  $(NaPO_3)_n$  terletak pada sudut  $2\theta = 19,144^\circ$  bidang (220),  $2\theta = 26,009^\circ$ , bidang (400) dan  $2\theta = 30,45^\circ$  bidang (420) yang menunjukkan bahwa presipitat, benar-benar dari kristal  $NaPO_3$  bukan amorf, dan profil ini berbeda dengan profil pola difraksi keluarga perak fosfat  $(AgI)_{0,5}(AgPO_3)_{0,5}$  pada  $x$  yang sama = 0,5, menunjukkan puncak lebar bersifat amorf (*glassy state*). Satu puncak tunggal dengan intensitas tinggi fasa  $\gamma$ -AgI, terletak pada sudut  $2\theta = 23,690^\circ$  bidang (111). Sedangkan puncak lainnya berhimpit dengan fasa  $\gamma$ -AgI, terletak pada sudut  $2\theta = 39,183^\circ$  bidang (220) untuk  $\gamma$ -AgI dan  $2\theta = 38,783^\circ$  bidang (251) untuk presipitat  $(NaPO_3)_n$ .

## KESIMPULAN

Analisis struktur kristal dalam superionik komposit  $(AgI)_{0,5}(NaPO_3)_{0,5}$ , dengan metode *Rietveld* telah berhasil dilakukan. Hasilnya menunjukkan bahwa presipitat tersebut teridentifikasi dari campuran fasa *sodium meta-phosphat*  $(NaPO_3)_n$ , simetri grup ruang  $I4_1/a$  No.88, tetragonal, parameter kisi  $a = b = 13,32(3)\text{\AA}$  dan  $c = 6,22(3)\text{\AA}$  dan fasa  $\gamma$ -AgI simetri grup ruang F-4 3 m No 216, FCC dengan parameter kisi  $a = 6,49(3)$ . Dengan demikian superionik komposit  $(AgI)_{0,5}(NaPO_3)_{0,5}$ , terdiri dari campuran fasa  $\gamma$ -AgI dan presipitat  $(NaPO_3)_n$  fasa *Sodium Kurrol Salt*.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis menyampaikan ucapan terimakasih kepada Prof. T. Sakuma atas bantuan pengukuran data Difraksi Sinar-X di Ibaraki University. Penulis juga

menyampaikan terimakasih kepada kepala P3IB, kepada Kepala Balai Spektrometri, Kepala Bidang Bahan Maju, Kepala Preparasi dan Neutron Radiografi, dan KPTF-P3IB serta semua pihak yang telah membantu dan bimbingan serta dorongan hingga selesainya karya tulis ini.

## DAFTARACUAN

- [1]. K.H. JOST, *Acta Cryst.*, **14** (1978)
- [2]. E. MUSHAFAAH, Sintesis, Karakterisasi Struktur dan Sifat Termal Pada Bahan Konduktor Superionik Berbasis Gelas (Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub>(AgPO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>, *Karya Tulis Jurusan Fisika*, FMIPA IPB, Bogor (2002)
- [3]. TAKASHI, H., Y. HIKI, T. SAKUMA and Y. MORRI, The Structure of AgI-Ag<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, *Solid State Ionic*, **90** (1996) 125-128
- [4]. M.Z.A. MUNSHI, *Handbook of Solid State Batteries & Capacitor*, World Scientific, Singapore (1995)
- [5]. E. KARTINI, Sintesis, Karakterisasi dan Pengembangan Bahan Konduktor Superionik Berbasis Gelas, *Laporan RUT IV Bidang Ilmu Bahan*, Kantor Menteri Negara Riset dan Teknologi, Dewan Riset Nasional (2000)
- [6]. J. SWENSON, A. MATIC, C. GEJKE and L. BORJENSON, *Phys Rev.*, **B60** (1999) 12203
- [7]. E. KARTINI, T. PRIYANO, S. YUSUF, N. INDAYANINGSIH and M.F. COLLINS, *Canadian Assosiation of Physicist Congress*, Waterloo, Canada (1998)
- [8]. M. TATSUMISAGO, Y.SHINKUMA, T.SAITO and T. MINAMI, *Solid State Ionics*, **13** (1984) 293
- [9]. E.KARTINI and M.F. COLLINS, *Physica B*, **467** (2000) 276-278
- [10]. T. SAITO, M. TATSUMISAGO and T. MINAMI, *Solid State Ionics*, **61** (1993) 285-291
- [11]. ATTILIO IMMIRZI and WILLIAM PORZIO, A New Form of Sodium Kurrol Salt Studied by The Rietveld Method from X-ray Diffraction Data, *Acta Cryst.*, **B38** (1982) 2788-2792
- [12]. E. KARTINI, S. PURNAMA, A.SUGIHARTO, T. SAKUMA, D.W. NINGSIH dan NURIANUN, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **4** (3) (2003)
- [13]. SUPANDI SUMINTA dan EVVY KARTINI, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **3** (1) (2001)
- [14]. R.A. YOUNG, *The Rietveld Method, International Union of Crystallography*, Oxford University, (1996)
- [15]. PURWANTO, E. KARTINI, T. KAMIYAMA, A. HOSHIKAWA, S. HARJO, M.F. COLLINS, S. PURNAMA, *Solid State Ionics*, (2004)
- [16]. B.D. CULLITY and S.R. STOCK., *Elements of X-Ray Diffraction*, Third Edition, Prentice Hall Upper Saddle, NJ 07458, (2001)