

SINTESIS, KARAKTERISASI STRUKTUR DAN SIFAT TERMAL BAHAN KONDUKTOR SUPERIONIK BERBASIS GELAS $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$

Eva Musyafaah¹, Irzaman¹, Evvy Kartini² dan Supandi²

¹Jurusan Fisika FMIPA, Institut Pertanian Bogor
Jl. Raya Pajajaran, Bogor

²Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang 15314

ABSTRAK

SINTESIS, KARAKTERISASI STRUKTUR DAN SIFAT TERMAL BAHAN KONDUKTOR SUPERIONIK BERBASIS GELAS $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$. Konduktor superionik berbasis gelas $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ untuk $x=0,7, 0,8,$ dan $0,9$ telah disintesis menggunakan teknik pendinginan cepat dengan cara melebur campuran Ag_2S sebagai garam dopan, $AgNO_3$ dan $NH_4H_2PO_4$ sebagai pembentuk jaringan gelas dalam lingkungan nitrogen cair. Struktur $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ diamati menggunakan Difraksi Sinar-x (XRD), *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Microscope Optic* (MO), sedangkan sifat termal menggunakan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Dari hasil XRD menunjukkan bahwa pada $x=0,7$ strukturnya masih amorf namun pada $x>0,7$ telah terjadi kristalisasi sebagian yang disebabkan adanya presipitasi Ag_2S dalam matriks gelas $AgPO_3$ dan hal ini dapat terlihat jelas dari hasil SEM dan MO. Pengukuran sifat termal menunjukkan bahwa pada $x=0,7$ terdeteksi adanya temperatur transisi gelas, temperatur kristalisasi dan temperatur leleh sedangkan pada $x=0,9$ hanya ditemukan temperatur transisi fasa dan temperatur leleh.

Kata kunci : Superionik $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$, SEM, XRD, DSC.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF THE STRUCTURE AND THE THERMAL PROPERTY OF THE SUPERIONIC CONDUCTOR BASED $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ GLASSES. Superionic conductor glasses $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ for $x=0.7, 0.8$ and 0.9 have been synthesized by using a rapid quenching technique. The synthesis of $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ has been performed by mixing Ag_2S as a dopant salt, $AgNO_3$ and $NH_4H_2PO_4$ as network glass former. The structure of $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ has been investigated by using X-Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Optical Microscope (MO). The thermal properties have been measured by using a Differential Scanning Calorimetric (DSC). The X-ray diffraction result show that the sample with $x=0.7$ is still in the amorphous structure, but for $x>0.7$ are partially crystalline and partially amorf. Those Bragg peaks are corresponding to Ag_2S precipitate in the matrix glasses. These results are qualitatively in a good agreement with both results of SEM and MO. The thermal data show that the glass transition, the phase transition and the crystallization temperatures are still detected for the sample with $x=0.7$, but for $x=0.9$, only phase transition and crystallization temperatures are observed.

Key words : $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ Superionic, SEM, XRD, DSC.

PENDAHULUAN

Hal yang menarik dari konduktor superionik berbasis gelas adalah konduktivitas ioniknya yang tinggi dan pemanfaatannya yang potensial sebagai elektrolit padat pada beberapa divais elektrokimia seperti baterai zat padat, sel bahan bakar, divais memori, sensor kimia dan jendela cerdas [1]. Kelebihan bahan gelas elektrolit dari padatan elektrolit berbasis kristal antara lain tidak memiliki batas butir, bersifat isotropik, mudah divariasikan untuk struktur tertentu dengan mengubah komposisi kimianya dan mudah dibentuk dalam lapisan tipis serta konduktivitas ioniknya tinggi yaitu sebesar 10^{-2} S/cm pada temperatur ruang [2].

Akhir-akhir ini telah banyak dilakukan penelitian dan pengembangan bahan konduktor superionik berbasis gelas perak *phosphat* karena selain mudah dibuat, temperatur lelehnya rendah dan konduktivitas ioniknya yang tinggi seperti $AgI-AgPO_3$ (10^{-4} S/cm), $AgBr-AgPO_3$ (8×10^{-5} S/cm) [3], $Ag_2S-AgPO_3$ ($7,35 \times 10^{-5}$) [4] dan $AgI-Ag_2S-AgPO_3$ ($5,7 \times 10^{-2}$) [5], serta temperatur transisi fasanya relatif rendah misalnya $149^\circ C$ untuk AgI dan $177^\circ C$ untuk Ag_2S [3,6]

Beberapa penelitian telah dilakukan pada bahan $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ yaitu sifat konduktivitas listrik dan sifat termal, namun hanya terbatas pada harga $x \leq 0,3$ [7].

Sedangkan untuk komposisi dengan harga x lebih tinggi, uji struktur baik secara makroskopik maupun mikroskopik bahan tersebut belum pernah diteliti. Karena itu penelitian ini dilakukan untuk melengkapi dan menambah hasil penelitian yang sudah ada. Selain itu sistem $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ dipilih karena relatif masih baru dan belum banyak diteliti di Indonesia serta penerapannya dalam teknologi masih cukup luas.

TATA KERJA

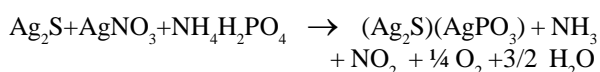
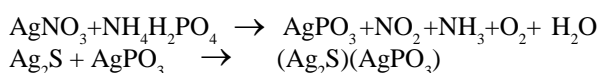
Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan antara lain Ag_2S , $AgNO_3$, dan $(NH_4)H_2PO_4$ masing-masing dengan kemurnian 99% dan di peroleh dari *Merck Chemical*, Jerman maupun dari *Aesar*, USA serta nitrogen cair. Tungku pemanas yang digunakan adalah *Termolyne 6000 Ashing Furnace* pada Balai Spektrometri P3IB, BATAN.

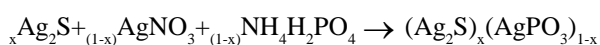
Peralatan karakterisasi yang digunakan ialah Difractometer Sinar-X (XRD) tipe XD-610 Shimadzu, *Scanning Electron Microscope (SEM)* model SEM-EDAX Philips 505, *Optical Microscope (MO)* pada Bidang Bahan Industri, P3IB BATAN, SEM tipe JEOL seri JSM-35C buatan Jepang pada Jurusan Fisika ITB Bandung, dan *Differential Scanning Callorimetry (DSC)* model DSC-7 Perkin Elmer pada Bidang Bahan Maju, P3IB BATAN.

Prosedur Pembuatan Konduktor Superionik Gelas $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$

Konduktor superionik berbasis gelas $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ dibuat dengan mencampur Ag_2S , $AgNO_3$ dan $(NH_4)H_2PO_4$ sesuai perbandingan mol masing-masing untuk komposisi $x=0,7, 0,8$ dan $0,9$. Campuran tersebut diletakkan pada cawan porselen dan dipanaskan secara bertahap sampai temperatur $700^\circ C$ dengan laju pemanasan $100^\circ C/jam$ kemudian dipertahankan pada suhu tersebut selama kurang lebih 15 jam sebelum dinaikkan pada suhu $900^\circ C$. Lama proses pemanasan berlangsung kurang lebih 24 jam. Pada temperatur tersebut lelehan dipertahankan selama 30 menit, setelah itu dituang ke dalam wadah cetakan terbuat dari teflon dan didinginkan secara cepat ke dalam nitrogen cair. Reaksi kimia yang terjadi adalah sebagai berikut:



Reaksi kimia di atas secara ringkas dapat ditulis sebagai berikut:



Karakterisasi Struktur dengan XRD

Pada tahap karakterisasi struktur bahan konduktor superionik berbasis gelas, sampel hasil *quenching* dihaluskan dengan *mortar* kemudian dibuat menjadi pelet dan dikarakterisasi. Untuk karakterisasi struktur digunakan difraktometer sinar-x yaitu XRD XD-610 *Shimadzu* dengan target Cu, tegangan 30 kV dan arus 30 mA pada Bidang Bahan Industri, P3IB BATAN. Analisis kualitatif dilakukan dengan menggunakan metoda Hanawalt secara manual.

Analisis Termal dengan DSC

Analisis termal dilakukan dengan menggunakan alat *Differential Scanning Calorimetric* model DSC-7 Perkin Elmer pada Bidang Bahan Maju, P3IB BATAN. Sampel berupa bubuk (11-17)mg dimasukkan ke dalam *pan* aluminium kemudian dipress dan di letakkan dalam *platinum holder*. Sebagai referensi digunakan pula aluminium *pan* kosong. Sampel dipanaskan dengan laju $10^\circ C/menit$ dengan temperatur pemanasan antara $50^\circ C$ sampai $350^\circ C$. Untuk menjaga kestabilan cuplikan dari penyerapan terhadap udara luar, selama pengukuran dilakukan dalam lingkungan gas Helium.

Uji Strukturmikro dengan SEM dan MO

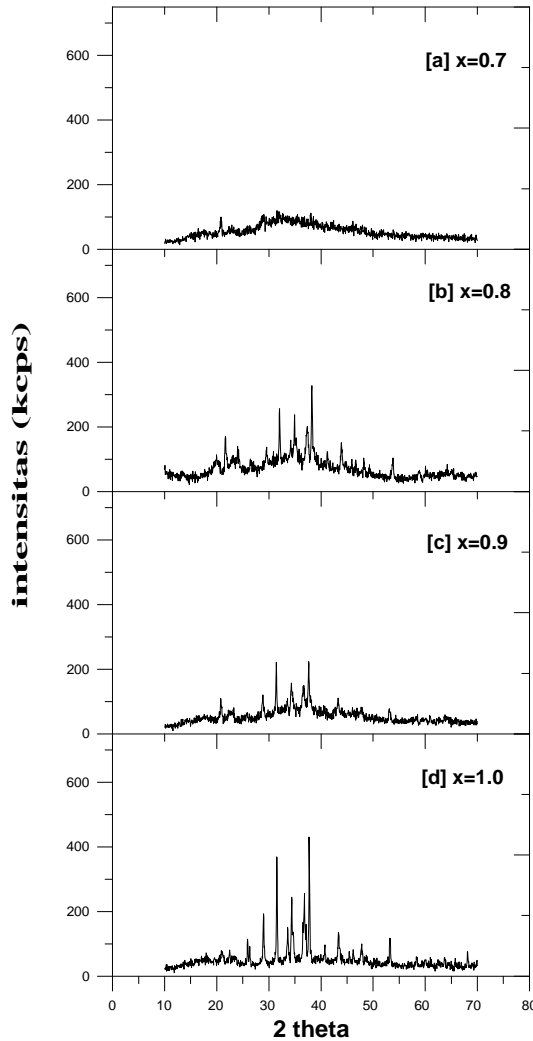
Analisis strukturmikro menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)* model SEM-EDAX Philips 505 dan SEM tipe JEOL seri JSM-35C. Pada tahap preparasi sampel, sampel dalam bentuk pelet disangga dengan resin (*mounting*). Selanjutnya sampel dihaluskan dengan ampelas berukuran (dalam satuam *mesh*) 1000,1200,1500 dan 2000. Kemudian dipoles dengan pasta alumina. Jika hasil pengamatan pada mikroskop optik (MO) cukup memuaskan dengan perbesaran 100x, sampel bisa langsung dilapisi (*coating*) untuk dilihat dengan SEM.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Difraksi Sinar-x

Pola difraksi cuplikan $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ untuk harga $x=0,7, 0,8, 0,9$ dan $1,0$ ditunjukkan pada berturut-turut pada gambar 1a, 1b, 1c dan 1d. Hasilnya menunjukkan kesesuaian dengan hasil yang dilaporkan oleh E kartini *et.al* [7], khususnya pada $x=0,7$ dimana pola difraksinya masih amorf. Hal ini ditunjukkan dengan tidak adanya puncak yang menyatakan terbentuknya kristal. Sebaliknya hanya terlihat bentuk bukit atau gunungan yang menunjukkan struktur amorf. Namun pada $x>0,7$, pola difraksinya menunjukkan sebagian cuplikan terdiri dari gelas dan sebagian kristal. Hal ini disebabkan adanya presipitasi atau pertumbuhan kristal Ag_2S pada matriks gelas $AgPO_3$ pada waktu pendinginan sebagaimana ditunjukkan melalui puncak-puncak *Bragg*. Selain itu

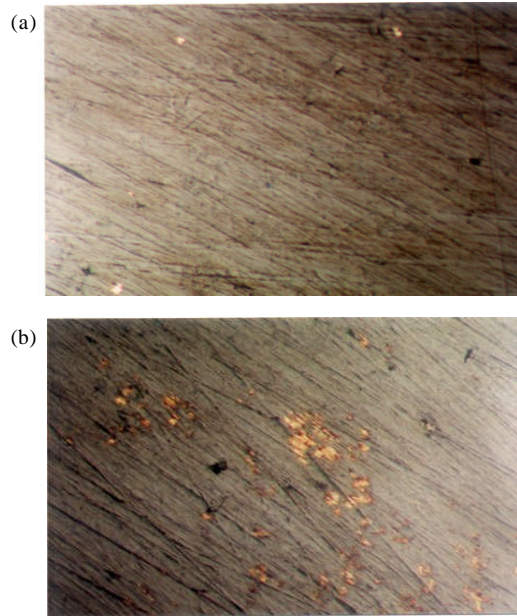
struktur gelas yang tampak pada latar belakang semakin berkurang dengan bertambahnya garam *dopan* Ag_2S . Untuk menunjukkan bahwa kristal yang muncul berasal dari Ag_2S , ditampilkan gambar 1d, yaitu hasil difraksi dari $b-Ag_2S$ murni ($x=1,0$) dengan struktur kristal monoklinik dan parameter kisi $a=9,52 \text{ \AA}$, $b=6,93 \text{ \AA}$ dan $c=8,29 \text{ \AA}$ serta $\beta=123,87^\circ$ (Hasil analisis dengan metoda Hanawalt).



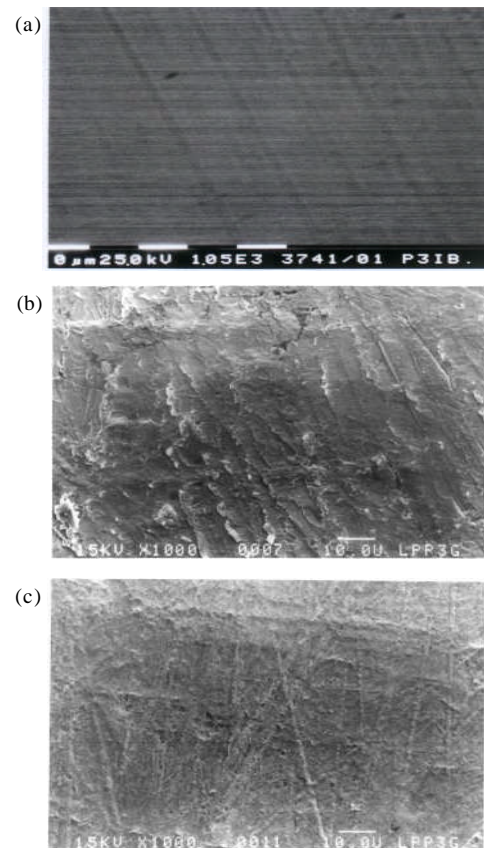
Gambar 1. Pola difraksi bahan konduktor superionik berbasis gelas $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$

Analisis Morfologi Permukaan

Gambar 2 dan 3 adalah hasil analisis menggunakan SEM dengan perbesaran 1000 kali dan MO dengan perbesaran 100 kali. Gambar 2.a dan 3.a menunjukkan struktur mikro dari cuplikan dengan kandungan 70% mol Ag_2S dimana morfologinya identik antara hasil yang diperoleh dari SEM dan MO yaitu berupa garis-garis/pita-pita halus dan paralel yang menunjukkan struktur amorf, belum terjadi presipitasi kristalin. Gambar 2b dan 3b memperlihatkan adanya gugusan/*cluster* yang menyatakan terjadinya *nukleasi* kristal Ag_2S dan



Gambar 2. Mikrostruktur $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ dengan perbesaran 100x (a) $x=0,7$ dan (b) $x=0,9$



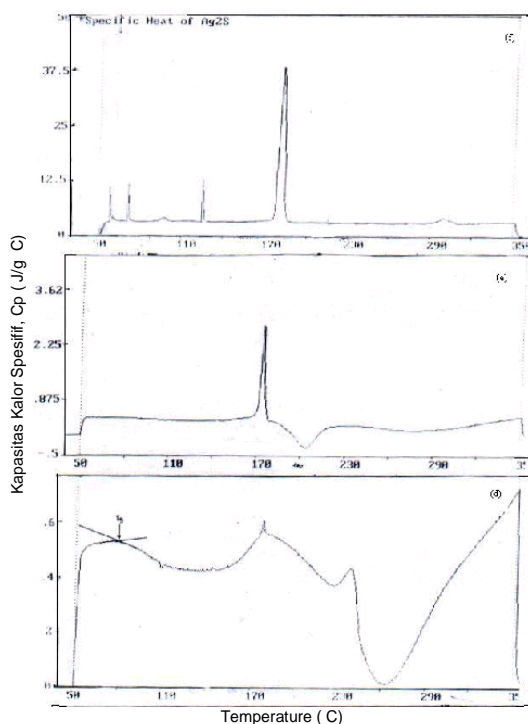
Gambar 3. Mikrostruktur $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$ dengan perbesaran 1000x (a) $x=0,7$ dan (b) $x=0,9$ dan (c) $x=1,0$

terdispersi pada matriks gelas AgPO_3 . Meskipun telah terbentuk presipitasi Ag_2S , tetapi morfologi struktur amorf dari matriks gelas lebih dominan. Hasil ini berbeda dengan yang diperoleh pada sistem AgI-AgPO_3 dimana pada komposisi x melebihi limit *solubility* morfologi permukaan berupa *cluster* berbentuk *dendrit* yang menyatakan presipitasi cenderung lebih dominan daripada matriks gelasnya [3,7]. Hal tersebut karena meskipun AgI dan Ag_2S menunjukkan sifat yang sama sebagai material superionik tetapi jika larut dalam AgPO_3 , sifat kedua senyawa tersebut akan berbeda [7].

Salah satu penjelasan yang mungkin adalah bahwa Ag_2S ketika larut dalam gelas AgPO_3 akan menyerang dan mendepolimerisasi rantai AgPO_3 menciptakan *non-bridging Sulfide unit*. Sifat ini sama seperti yang terlihat jika Ag_2O ditambahkan pada AgPO_3 dimana S^{2-} adalah basa *Lewis* juga, meskipun lebih lemah dari O^{2-} . Karena pada proses asam basa, AgPO_3 membentuk rantai *phospat* PO_4^{3-} tidak sempurna, maka rantai P-O-P yang putus akan melibatkan pergantian ujung rantai oksigen dengan sulfur. Jadi komposisi $\text{Ag}_2\text{S-AgPO}_3$ berhubungan dengan $(\text{O}_3\text{P-O-PO}_2\text{S})^6$ [9]. Sedangkan gambar 3c merupakan morfologi permukaan dari kristal Ag_2S murni yaitu berupa garis-garis/pita-pita paralel yang lebih tajam.

Analisis Sifat Termal

Gambar 4 menunjukkan termogram hasil pengukuran DSC pada cuplikan dengan komposisi $x=0,7$ dan $0,9$. Untuk mendapatkan nilai temperatur transisi



Gambar 4. Termogram hasil pengukuran DSC pengukuran bahan konduktor superionik $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ (a) $x=1,0$ (b) $x=0,9$ dan (c) $x=0,7$.

gelas, temperatur kristalisasi, temperatur leleh dan kapasitas kalor spesifik telah dilakukan *fitting* terhadap kurva pada gambar 4.

Untuk bahan dengan harga $x=0,7$ dimana strukturnya amorf memiliki tiga proses transisi yaitu transisi gelas pada temperatur *onset* $T_g=79^\circ\text{C}$, diikuti proses endotermik berupa transisi fasa pada temperatur *onset* 173°C dan proses eksotermik berupa kristalisasi gelas AgPO_3 pada temperatur *onset* 213°C .

Bahan dengan komposisi $x=0,9$ telah terjadi kristalisasi sebagian sehingga dari termogram kurva DSC tidak terlihat adanya transisi gelas, yang tampak hanyalah proses endotermik berupa transisi fasa Ag_2S dari $\beta \rightarrow \alpha$ pada temperatur *onset* 166°C . Proses selanjutnya adalah eksotermik berupa kristalisasi gelas AgPO_3 pada temperatur 186°C . Sebagai perbandingan ditampilkan gambar 4c yang menunjukkan temperatur transisi fasa Ag_2S murni dari $\beta \rightarrow \alpha$ pada temperatur $T \beta \rightarrow \alpha = 177^\circ\text{C}$

KESIMPULAN

1. Hasil analisis struktur menunjukkan bahwa bahan masih bersifat amorf pada komposisi $x=0,7$; sedangkan pada harga $x>0,7$ telah terjadi kristalisasi sebagian. Hasil ini juga sesuai dengan pengamatan SEM dan MO.
2. Hasil pengukuran sifat termal menunjukkan bahwa pada komposisi $x=0,7$ terjadi tiga proses transisi yaitu transisi gelas, transisi fasa dan kristalisasi; sedangkan pada harga $x=0,9$ hanya terdapat dua proses yaitu transisi fasa dan kristalisasi.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Pusat Penelitian dan Pengembangan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Bahan ; Kepala Balai Spektrometri; Kepala Bidang Bahan Industri dan Kepala Bidang Bahan Maju, P3IB-BATAN atas segala fasilitas dan sarana yang telah diberikan selama penulis melaksanakan penelitian untuk menyelesaikan tugas akhir ini. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Bapak Sulistiyoso, Bapak Sunardi, Bapak Tri Hardi Priyanto, Bapak Bambang Sugeng, Bapak Imam, Bapak Ahmad dan Ibu Ari Handayani atas segala bantuannya.

DAFTAR ACUAN

- [1]. SWENSSON, J., C. KARLSSON, L. BÖRJESSON & R. K. HEENAM.. Structural Inhomogeneities in Fast Ion Conducting Glasses. *Physl Rev B*. **64** (2001) 134201.
- [2]. MINAMI. T., K. IMAZAWA & M. TANAKA., Formation Region and Characterization of Superionic Conductivity in System $\text{AgI-Ag}_2\text{O-M}_x\text{O}_y$. *J. Non Cryst. Solid*. **42** (1980) 69-470

- [3]. KARTINI, E. Sintesa, Karakterisasi dan Pengembangan Bahan Konduktor Superionik Berbasis gelas. *Laporan Akhir RUT VI*. (1999)
- [4]. B.S. PANJI. *Sintesis, Pengukuran kerapatan, Kekerasan, dan Konduktivitas Listrik Bahan Konduktor Superionik Berbasis Gelas $(Ag_2S)_x(AgPO_3)_{1-x}$* . (2001)
- [5]. E. KARTINI, S.J KENNEDY, T. SAKUMA, K. ITOH, T. FUKUNAGA, M.F. COLLINS, T. KAMIYAMA, S. SUMINTA, E. MUSYAFAAH, P. BAWONO. Structural, Therma and Electrical Properties of AgI- Ag_2S - $AgPO_3$ Superionik Glasses. Dipresentasikan pada International Amorphous Metal Conference di Yokohama Jepang. 9-14 September. *J Phys Cryst*. (2001)
- [6]. YAHYA, A.K. *Struktur, Sifat Termal dan Konduktivitas Ionik Bahan Konduktor Superionik AgI, Ag_2S , Ag_3SI* . (1998)
- [7]. KARTINI, E., M.F. COLLINS, C.C. LOVEKIN, E.C. SVENSSON, S. SUMINTA, E. MUSYAFAAH. Neutron Scattering and Thermal Measurement on The Superionic Conducting Ag_2S - $AgPO_3$ glass system. Dipresentasikan pada International Amorfous Metal Conference di Yokohama Jepang. 9-14 September. *J. Non Cryst. (September 2001) akan terbit*. (2001)
- [8]. INDAYANINGSIH N., E. KARTINI, T.HPRIYANTO, S. YUSUF, E. PANJAITAN. Karakterisasi Sifat Fisis Bahan Konduktor Superionik Berbasis Gelas $(AgI)_x(AgPO_3)_{1-x}$. *Simposium Fisika Nasional XVIII*, (2000)
- [9]. LIU, J., J. PORTIER, B. TANGUY, J-J VIDEAU AND C.A. ANGELL. Glass Formation and Conductivity in The Ag_2S - $AgPO_3$ System: Evidence Againts Cluster Pathway Mechanism for High Ionic Conductivity. *Solid State Ionic*. **34** (1989) 87-92