

## SINTESIS $\text{LiPO}_3$ SEBAGAI BASIS GELAS UNTUK PEMBUATAN KONDUKTOR SUPERIONIK

Mohammad Ihsan, E. Kartini, Supandi Suminta dan Mardiyanto

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspipstek, Serpong 15314, Tangerang

### ABSTRAK

**SINTESIS  $\text{LiPO}_3$  SEBAGAI BASIS GELAS UNTUK PEMBUATAN KONDUKTOR SUPERIONIK.** Telah disintesis bahan  $\text{LiPO}_3$  sebagai bahan gelas baru untuk konduktor superionik. Karakterisasi yang dilakukan pada bahan gelas ini adalah pengukuran struktur kristal menggunakan *X-Ray Diffractometer*, sifat termal dengan *Differential Thermal Analysis - Thermal Gravimetric Analysis (DTA-TGA)*, dan pengukuran konduktivitas ionik menggunakan *Impedance Spectroscopy (LCRmeter)*. Pola difraksi sinar-x  $\text{LiPO}_3$  pada suhu ruang menunjukkan satu puncak lebar yang menandakan gelas  $\text{LiPO}_3$  bersifat amorf. Analisis dengan *DTA* menunjukkan suhu gelas transisi,  $T_g$ , terjadi pada sekitar suhu  $327,4^\circ\text{C}$ . Sementara suhu kristalisasi ( $T_x$ ) terjadi pada suhu  $496,5^\circ\text{C}$  dan suhu *melting* ( $T_m$ ) pada  $645,6^\circ\text{C}$ . Termogram *TGA* menunjukkan kestabilan termal hingga pemanasan  $700^\circ\text{C}$  dan tidak terjadi dekomposisi. Data konduktivitas *DC*  $\text{LiPO}_3$  adalah  $2 \times 10^{-8}$  S/cm, mirip dengan data konduktivitas *DC*  $\text{AgPO}_3$ . Hasil ini menunjukkan  $\text{LiPO}_3$  adalah gelas yang bersifat isolator. Disimpulkan bahwa  $\text{LiPO}_3$  dapat digunakan sebagai basis gelas untuk pembuatan konduktor superionik.

**Kata kunci :**  $\text{LiPO}_3$ , gelas, konduktor superionik

### ABSTRACT

**SYNTHESIS OF  $\text{LiPO}_3$  AS GLASS BASED FOR MAKING OF SUPERIONIC CONDUCTOR.** The new  $\text{LiPO}_3$  glass for superionic conductor has been synthesized. Several characterizations such as crystal structure, thermal property and ionic conductivity have been performed on this glass using respectively, an X-ray Diffractometer, a Differential Thermal Analysis – Thermal Gravimetric Analysis (DTA-TGA), and an Impedance Spectroscopy or LCR meter. The x-ray pattern shows only one broad peak meaning that the obtained sample is a glass and has an amorphous structure. DTA analysis shows a temperature of the glass transition ( $T_g$ ) at around  $327,4^\circ\text{C}$ , a temperature of the crystallization,  $T_x$ , is at around  $496,5^\circ\text{C}$  and the melting temperature,  $T_m$ , is at around  $645,6^\circ\text{C}$ . TGA thermograms show the thermal stability until  $700^\circ\text{C}$  and without any decomposition. DC conductivity of  $\text{LiPO}_3$  is  $2 \times 10^{-8}$  S/cm, which is similar to the corresponding  $\text{AgPO}_3$  glass. This result shows that the glass  $\text{LiPO}_3$  is an isolator. It is concluded that  $\text{LiPO}_3$  can be used as glass based for superionic conductor.

**Key words :**  $\text{LiPO}_3$ , glass, superionic conductor

### PENDAHULUAN

Bahan konduktor superionik seperti AgI dan CuI memiliki konduktivitas ionik yang tinggi pada suhu tinggi tetapi memiliki konduktivitas ionik yang rendah pada suhu ruang. Hal ini menjadi dilema bagi pemakaian bahan konduktor superionik pada suhu ruang. Usaha untuk menurunkan suhu transisinya tetapi tetap memiliki konduktivitas ionik yang tinggi dilakukan dengan beberapa cara. Cara yang pertama adalah dengan mencampurnya dengan bahan kristalin lain.

Cara lain adalah mencampurnya dengan bahan lain seperti komposit, polimer, keramik atau gelas. Mencampur bahan superionik dengan bahan gelas banyak menjadi pilihan. Hal ini karena bahan gelas mudah dibuat dan divariasi bentuknya, suhu leleh tidak terlalu

tinggi, tidak memiliki batas butir dan memiliki daerah komposisi yang lebar bila dicampur bahan konduktor superionik [1].

Beberapa bahan gelas yang telah diteliti antara lain  $\text{AgPO}_3$  dan  $\text{NaPO}_3$ . Evvy Kartini dkk. [2-5], telah meneliti penggunaan bahan gelas  $\text{AgPO}_3$  sebagai bahan gelas pada sistem AgI- $\text{AgPO}_3$ . Bahan  $\text{NaPO}_3$  juga telah diteliti penggunaannya sebagai bahan gelas untuk konduktor superionik [6].

Sejauh ini belum pernah dikembangkan bahan gelas dengan dasar  $\text{Li}_2\text{O}$  sebagai oksida pengubah gelas. Hal ini menarik untuk dikembangkan karena bahan Li lebih murah dibandingkan Ag. Oleh karena itu pada makalah ini akan diteliti pembuatan bahan gelas  $\text{LiPO}_3$ . Direncanakan pada penelitian selanjutnya akan diteliti

pembuatan bahan konduktor superionik berbasis gelas  $\text{LiPO}_3$ . Bahan konduktor superionik gelas ini akan berfungsi sebagai elektrolit padat yang bila dipadukan dengan bahan-bahan lain seperti elektroda katoda dan anoda akan membentuk suatu sel elektrokimia, yaitu sel baterai.

Pada makalah ini akan diuraikan cara pembuatan gelas  $\text{LiPO}_3$ . Difraksi sinar X akan digunakan untuk mengetahui struktur gelas  $\text{LiPO}_3$ . Untuk mengetahui suhu transisi gelas, transformasi fasa atau suhu kristalisasi dan suhu leleh dilakukan pengukuran dengan *DTA-TGA* (*Differential Thermal Analysis - Thermal Gravimetric Analysis*). Sedangkan untuk mengetahui konduktivitas ionik dilakukan pengukuran dengan menggunakan *LCR* Hi Tester HIOKI 3522-50.

## METODE PERCOBAAN

### Bahan

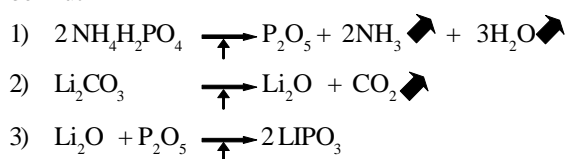
Bahan kimia yang digunakan adalah  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  98 % dari Caledon dan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  99 % pro analisis dari Merck.

### Alat

Alat yang digunakan untuk penelitian ini adalah timbangan Bosch, sendok timbang, *crucible* dan mortar. Untuk pemanasan digunakan *furnace* dengan merek Thermolyne.

### Preparasi Sampel

Bahan-bahan yang digunakan untuk membuat gelas adalah  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Bahan ini setelah dicampur akan menghasilkan  $\text{LiPO}_3$  setelah tahap reaksi berikut



Gelas  $\text{LiPO}_3$  dibuat dengan mencampurkan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Caledon) dan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Merck) sesuai dengan persen berat masing-masing. Setelah dicampur, kemudian digerus sampai halus dan merata di dalam mortar. Kemudian bahan disimpan dalam *crucible porcelain*. Pemanasan dilakukan secara bertahap dalam *furnace* selama 5 jam sampai dengan suhu  $775^\circ\text{C}$ . Lelehan campuran tersebut dituangkan ke dalam tabung berisi penuh nitrogen cair. Gelas yang diperoleh berwarna bening transparan. Rendemen yang diperoleh sekitar 80 %.

### Pengukuran dengan Difraksi Sinar-X, STA (DTA-TGA), dan LCRmeter

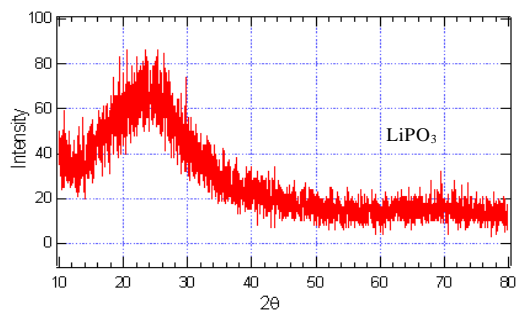
Untuk mengetahui struktur kristal dari bahan  $\text{LiPO}_3$  ini, dilakukan pengukuran dengan alat

XRD Philips di BKAN-PTBIN. Pengukuran dilakukan pada sudut  $2\theta = 10^\circ$  hingga  $80^\circ$  dengan *step width* 0,05 deg/step. Sementara untuk mengetahui suhu transisi gelas, transformasi fasa (suhu kristalisasi) dan suhu leleh dilakukan pengukuran dengan menggunakan alat *DTA-TGA* di BKAN-PTBIN. Pengukuran dilakukan pada suhu kamar sampai dengan suhu  $700^\circ\text{C}$  dengan *heating rate*  $20^\circ\text{C}/\text{menit}$ . Untuk pengukuran konduktivitas listrik bahan  $\text{LiPO}_3$  dilakukan dengan menggunakan alat *LCR* HiTester Hioki 3522-50 di BKAN-PTBIN. Pengukuran dilakukan pada tegangan 1 volt dan frekuensi 1 kHz sampai dengan 100 kHz. Seluruh data hasil pengukuran akan dibandingkan dengan data pengukuran gelas  $\text{AgPO}_3$ .

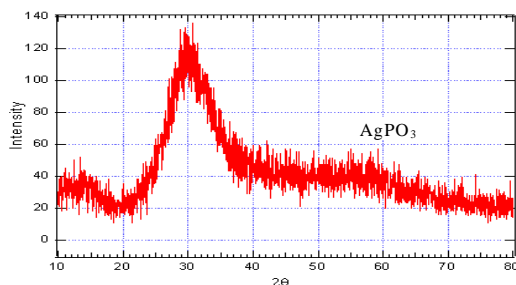
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengukuran dengan Difraksi Sinar X

Gambar 1 dan Gambar 2 menunjukkan hasil pengukuran dengan difraksi sinar-X untuk gelas  $\text{LiPO}_3$  dan  $\text{AgPO}_3$ . Dari Gambar dapat ditunjukkan bahwa  $\text{LiPO}_3$  yang dihasilkan adalah berupa gelas. Hal ini dibuktikan dengan hasil difraksi yang berupa puncak lebar, yang terpusat pada sudut hamburan sekitar  $24,5^\circ\text{C}$ . Literatur menunjukkan kristalin  $\text{LiPO}_3$  memiliki puncak yang tajam pada sudut hamburan  $24,5^\circ\text{C}$  [7].  $\text{AgPO}_3$  yang berupa gelas ditunjukkan dengan hasil difraksi yang berupa puncak lebar yang terpusat pada  $30^\circ\text{C}$ , sesuai dengan hasil literatur pada kristalin  $\text{AgPO}_3$  [8].



Gambar 1. Difraksi sinar-X pada  $\text{LiPO}_3$  pada suhu ruang

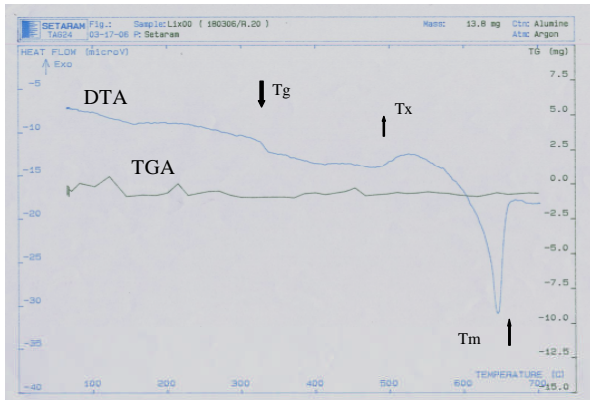


Gambar 2. Difraksi sinar-X pada  $\text{AgPO}_3$  pada suhu ruang

### Pengukuran dengan STA (DTA-TGA)

Analisis termal terhadap sampel  $\text{LiPO}_3$  dilakukan dengan menggunakan *Simultaneous Thermal Analysis*

yaitu *Differential Thermal Analysis* dan *Thermogravimetri Analysis (DTA-TGA)* sebagaimana terlihat pada Gambar 3. Dari Gambar tersebut terjadi proses endotermik, dimana transisi gelas terjadi pada  $T_g$  pada suhu sekitar  $327,4^\circ\text{C}$  dengan nilai entalpi  $-19,47\text{ J/mg}$ . Pada suhu transisi gelas terjadi perubahan dari fasa gelas yang solid menjadi fasa cairan superdingin (*supercooled liquid*) yang viskositasnya jauh lebih rendah dari gelas, tapi masih lebih tinggi viskositasnya dari pada cairan.



Gambar 3. Termogram DTA  $\text{LiPO}_3$

Proses selanjutnya adalah kristalisasi yang merupakan proses eksotermik dimana cairan superdingin ini berubah fasa menjadi kristal, karena energi fasa kristal dari bahan gelas lebih kecil daripada energi kristal. Suhu awal kristalisasi,  $T_x$  sekitar  $496,5^\circ\text{C}$  dengan perubahan entalpi  $3,99\text{ J/mg}$ . Jika cuplikan terus dipanaskan, pada selang suhu  $600^\circ\text{C}$  sampai dengan  $700^\circ\text{C}$  berlangsung suatu reaksi endotermis dimana kristal yang terbentuk meleleh pada suhu leleh ( $T_m$ ), dengan suhu puncaknya adalah  $645,6^\circ\text{C}$  serta nilai entalpinya adalah  $-21,33\text{ J/mg}$ . Termogram *TGA*-nya menunjukkan kestabilan termal hingga pemanasan  $700^\circ\text{C}$  dan tidak terjadi dekomposisi.

Analisis termal sampel  $\text{AgPO}_3$  sebagai bahan perbandingan telah diteliti oleh Evvy Kartini *et al* [9]. Perbandingan data analisis termal dapat dilihat pada Tabel 1 di bawah ini.

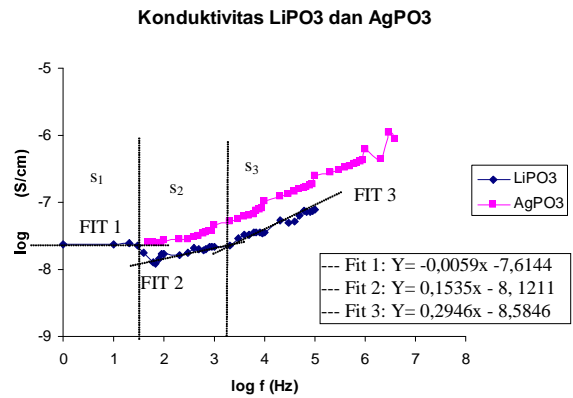
Tabel 1. Data analisis termal gelas  $\text{LiPO}_3$  dan  $\text{AgPO}_3$

	$T_g$	Entalpi	$T_x$	Entalpi	$T_m$	Entalpi
$\text{AgPO}_3$	$163^\circ\text{C}$	$0,075\text{ W/g}$	$300^\circ\text{C}$	$72,6\text{ J/g}$	$430^\circ\text{C}$	$103,2\text{ J/g}$

### Pengukuran dengan LCRmeter

Pada Gambar 4, ditampilkan AC-konduktivitas pada gelas  $\text{LiPO}_3$  dan  $\text{AgPO}_3$ . Telah dilakukan pengukuran konduktivitas pada gelas  $\text{LiPO}_3$  sebagai fungsi dari frekuensi dari 1 hingga 1.000 kHz dengan harga tegangan 1 volt. Untuk gelas  $\text{AgPO}_3$  dilakukan pengukuran konduktivitas dengan alat LCR dari BPPT pada tegangan

1 volt dari frekuensi 50 Hz hingga 5 Mhz [12]. Dari Gambar 4 terlihat konduktivitas sampel  $\text{LiPO}_3$  mengalami sedikit penurunan pada daerah log frekuensi ( $\log f$ ) 0 sampai 1,85 lalu kenaikan yang linier dengan kemiringan yang sangat kecil pada daerah log f 1,85 sampai 3,3, lalu kenaikan yang tidak linier pada log f yang lebih tinggi.



Gambar 4. AC-konduktivitas pada gelas  $\text{LiPO}_3$  dan  $\text{AgPO}_3$

Ketergantungan konduktivitas terhadap frekuensi (*Universal Frequency response*) dikembangkan oleh Jonscher [10]. Untuk menganalisis konduktivitas AC, dapat menggunakan beberapa model di mana salah satunya adalah

$$\sigma \gg f^s \quad \dots\dots\dots (1)$$

di mana  $\sigma$  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 diusulkan persamaan untuk gelas konduktor superionik yaitu [11],

$$\sigma = \sigma_0 f^s \quad \dots\dots\dots (2)$$

di mana pangkat  $s$  di sini sudah dipengaruhi oleh suhu untuk mencapai harga limit satu. Untuk membentuk suatu persamaan linier maka persamaan (2) kemudian ditulis dalam bentuk logaritma sehingga menjadi

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + s \log f \quad \dots\dots\dots (3)$$

di mana  $\log \sigma_0$  adalah konduktivitas pada frekuensi 1 Hz.

Untuk menerapkan persamaan ini pada hasil pengukuran konduktivitas AC pada sampel  $\text{LiPO}_3$ , daerah frekuensi dibagi tiga bagian yaitu pada log f rendah, log f medium dan log f tinggi karena ketiga daerah tersebut menunjukkan arti fisis yang berbeda. Pada daerah frekuensi rendah terjadi loncatan ionik (*ionic hopping*), kemudian pada daerah frekuensi medium merupakan dataran (*plateau*) di mana konduktivitas umumnya tidak tergantung pada frekuensi (*DC konduktivitas*), sedangkan pada daerah frekuensi tinggi terjadi getaran-getaran ionik (*ionic vibration*). Untuk

sampel  $\text{LiPO}_3$  daerah log f rendah 0 sampai 1,85, daerah log f medium adalah 1,85 sampai 3,3 dan daerah log f tinggi adalah 3,3 sampai 5.

Parameter hasil *fitting* untuk daerah frekuensi rendah, medium dan tinggi dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil *fitting* kurva konduktivitas sebagai fungsi frekuensi sampel  $\text{LiPO}_3$

FIT	DAERAH log f (Hz)	Log $\sigma_0$ (S/cm)	s
1	0 – 1,85	- 7,6144	-0,0059 ( $s_1$ )
2	1,85 – 3,3	- 8,1211	0,1535 ( $s_2$ )
3	3,3 - 5	- 8,5846	0,2946 ( $s_3$ )

Dari tabel dapat terlihat bahwa harga s semakin besar dengan semakin tingginya frekuensi, yang berarti kebergantungan konduktivitas pada frekuensi menjadi semakin tinggi. Harga log  $\sigma_0$  (konduktivitas pada frekuensi 1 Hz) adalah  $2,6 \times 10^{-9}$  S/cm. Harga konduktivitas DC diperoleh dengan melihat harga s yang terkecil (mendekati nol), yang berarti kebergantungan terhadap frekuensi sangat rendah. Nilai harga konduktivitas DC-nya adalah  $2 \times 10^{-8}$  S/cm. Sebagai bahan perbandingan, dari penelitian Evvy Kartini dkk didapat harga konduktivitas DC dari  $\text{AgPO}_3$  adalah  $4,5 \times 10^{-8}$  S/cm [12]. Ini berarti bahwa sampel  $\text{LiPO}_3$  adalah gelas yang belum bersifat superionik.

## KESIMPULAN

Gelas  $\text{LiPO}_3$  telah berhasil disintesis dengan metode *melt-quenching*. Pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa struktur dari  $\text{LiPO}_3$  adalah *amorphous*. Analisis dengan DTA menunjukkan Tg terjadi pada sekitar suhu 327,4 °C. Sementara Tx pada suhu 496,5 °C dan Tm-nya 645,6 °C. Termogram TGA-nya menunjukkan kestabilan termal hingga pemanasan 700 °C dan tidak terjadi dekomposisi. Data konduktivitas DC  $\text{LiPO}_3$  adalah  $2 \times 10^{-8}$  S/cm, ini menunjukkan  $\text{LiPO}_3$  adalah gelas yang belum bersifat superionik. Disimpulkan bahwa  $\text{LiPO}_3$  dapat digunakan sebagai basis gelas untuk pembuatan konduktor superionik.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Kepada Kepala PTBIN dan Kepala BBIN atas kesempatan melakukan penelitian. Kepada Wisnu Ari Adi, S. Si. terima kasih atas bantuan pengukuran XRD, Sugik Sugiantoro A. Md. terimakasih atas pengukuran STA, dan Drs. Safei Purnama, MT dan Drs. Patricius P, M.Sc. terima kasih atas pengukuran LCR. Penelitian ini didanai oleh RUTI IV, kontrak Nomor 10/Perj/Dep. III/RUTI/PPKI/2006.

## DAFTARACUAN

- [1] S. W. MARTIN, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 1767-1784
- [2] E. KARTINI, T. PRIYANTO, S. YUSUF, N. INDAYANINGSIH and M. F. COLLINS, *Canadian Association of Physicist Congress*, Waterloo, Canada, (1998)
- [3] E. KARTINI. *Sintesis, Karakterisasi dan Pengembangan Bahan Konduktor Superionik Berbasis Gelas*, Laporan Akhir RUT VI (2000)
- [4] E. KARTINI and M. F. COLLINS, *Physica B*, **213** (2000)276-278
- [5] E. KARTINI, M. F. COLLINS, S. YUSUF, T. PRIYANTO, N. INDRAYANINGSIH, E.C. SVENSSON, and S. J. KENNEDY, *Phys. Rev., B*, **61** (2000) 1036
- [6] E. KARTINI, S. PURNAMA, A. SUGIHARTO, T. SAKUMA, D. W. NINGSIH dan NURAINUN, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **4** (3) (2003) 19-25
- [7] GRENIER and DURIF, *Z. Kristallogr.*, **137** (10) (1973)
- [8] Database JCPDS No.11-0641
- [9] E. KARTINI et al., *Physics Journal of the Indonesian Physical Society*, **2** (2) (1999) 16-26
- [10] A. K. JONSCHER, *Nature*, **261** (1977) 673
- [11] W. K. LEE, J. F. LIU and A. S. NOWICK, *Physc. Rev. Lett.*, **67** (12) (1991) 1559
- [12] E. KARTINI. *Research and Development of New Solid Electrolyte for Rechargeable Battery*, Final Report Indonesia International Joint Research Grant Program (2005)