PENGARUH PENAMBAHAN KONSENTRASI Ag_2S TERHADAP KOMPOSIT KONDUKTOR $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ (x = 0,1 - 0,5)

(EFFECT OF Ag_2S CONCENTRATION ON THE CONDUCTOR COMPOSITE OF $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ (x = 0.1 to 0.5)

Safei Purnama, Patricius Purwanto, dan Grace Tj. Sulungbudi

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir-Batan Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan

E-mail : purnama@batan.go.id

Received: 11 Agustus 2016 ; revised: 19 September 2016; accepted: 30 September 2016

ABSTRAK

Komposit konduktor $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ dibuat dengan metalurgi serbuk dengan mencampurkan serbuk Ag_2S dengan Na_3PO_4 , dikompaksi dengan tekanan $48,26.10^6$ N/m² dan diameter $1,5.10^{-2}$ m. Komposit konduktor $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ dilakukan pemanasan pada suhu 150 °C selama 5 jam. Penentuan struktur kristal $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ dilakukan dengan teknik difraksi sinar-x. Analisis puncak difraksi sinar-x pada komposit konduktor $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ menunjukkan struktur Ag_2S dan Na_3PO_4 . Pengukuran konduktivitas komposit konduktor $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ dilakukan dengan alat LCR-meter pada frekuensi 0,1 Hz sampai dengan 100 kHz. Konduktivitas komposit konduktor $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ dilakukan dengan alat LCR-meter pada frekuensi 0,1 Hz sampai dengan naiknya konsentrasi Ag_2S . Analisis morfologi permukaan komposit konduktor $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ dilakukan dengan mikroskop elektron, hasil menunjukkan terjadi perubahan seiring dengan bertambahnya konsentrasi Ag_2S .

Kata kunci : Komposit, Difraksi sinar-x, Konduktivitas, Struktur mikro

ABSTRACT

The conductor composite of $(Ag_2S)_x$ $(Na_3PO_4)_{1-x}$ had been made by mixing Ag_2S with Na_3PO_4 , then compaction with pressure $48.26.10^6$ N/m² with diameter $1.5.10^{-2}$ m. The conductor composite of $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ were heated at temperature 150 °C for 5 hours. Determination structure of $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ by using x-ray diffraction, showed that the structure of $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ was Ag_2S and Na_3PO_4 . Determination of conductivity $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ was carried out by LCR-meter at the interval frequency 0.1 Hz to 100 kHz. The result showed that the composite conductivity $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ was increased and impedance decreased with increasing concentration of Ag_2S . The surface morphology of composite of $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ were conducted by electron microscopy, the result showed that take place to change with increasing concentration of Ag_2S .

Key words : Composite, X-ray diffraction, Conductivity, Micro structure

PENDAHULUAN

Penelitian dan pengembangan bahan elektrolit padat atau konduktor padat Na₃PO₄ telah banyak dilakukan khususnya dalam hal proses pembuatan dan penggunaannya dalam sistem sel (Jadhav *et al.* 2013, Yang and Hou 2012). Penelitian tersebut menunjukkan bahwa efisiensi daya pada sistem sel masih dapat dinaikkan, salah satu caranya dengan memperbaiki kualitas elektrolit padat Na₃PO₄ dan modifikasi elektroda (Shukla *et al.* 2014). Proses pengembangan kualitas bahan elektrolit padat terus berkembang, hal ini banyak dilakukan untuk digunakan dalam pengembangan sel baterai sekunder, sel bahan bakar yang dapat diisi ulang, dan menghasilkan energi yang cukup besar pada waktu yang cukup lama (Rajbhandari *et al.* 2013, Hu *et al.* 2013). Sel bahan bakar adalah suatu sistem sel yang dapat mengubah energi elektrokimia menjadi energi listrik (Jadhav *et al.*2013). Prinsip sistem sel ini adalah penguraian suatu atom atau senyawa pada anoda yang menjadi sumber elektron dan ion (Han *et al.* 2016).

Pengaruh Penambahan Konsentrasi Ag₂S Safei Purnama dkk

Penelitian elektrolit padat berbasis gelas, yaitu salah satu bahan elektrolit padat Na₃PO₄ digunakan sebagai sistem sel ionik (Ihsan *et al.* 2008). Karakterisasi bahan dilakukan dengan difraksi sinar-x untuk mengetahui struktur bahan, konduktivitas meter (*LCR*-meter) untuk mengetahui konduktivitas ion dan impedansinya, *SEM* (*Scanning Electron Microscopy*) untuk mengetahui morfologi permukaan.

Kristal ionik seperti Agl, Ag₂S, dan Cul bersifat superionik pada suhu tinggi yaitu setelah mengalami perubahan fase disekitar suhu transisi fasenya (Sun *et al.* 2013). Bahan konduktor ionik berbasis gelas mempunyai sifat yang mudah dibuat dan divariasi bentuknya, suhu leleh tidak terlalu tinggi, dan tidak memiliki batas butir (Blanton *et al.* 2011).

Penelitian bahan konduktor ionik berbasis gelas telah banyak dilakukan oleh peneliti sebelumnya (Krylova and Dukstiene 2013). Selanjutnya penelitian tentang bahan komposit akan dikembangkan dengan menggunakan bahan gelas Na₃PO₄ dan Ag₂S dengan perumusan $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$, dengan x = 0,1 sampai dengan 0,5. Penelitian ini dikembangkan dengan cara reaksi padatan, berbeda dengan metode sol gel (Ihsan et al. 2008) yang telah dilakukan peneliti sebelumnya. Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya, maka penelitian ini akan dilanjutkan untuk melengkapi penelitian bahan konduktor berbasis gelas Na₃PO₄, yaitu dengan dibuat suatu bahan komposit campuran antara Ag₂S dan Na₃PO₄ dengan variasi konsentrasi Ag₂S.

Penelitian ini bertujuan pembuatan bahan konduktor ionik berbasis gelas $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ serta mempelajari pengaruh variasi penambahan Ag₂S terhadap konduktivitas listrik, identifikasi fase, dan morfologi permukaan pada bahan konduktor ionik berbasis gelas (Ag₂S)_x(Na₃PO₄)_{1-x}. Hasil penelitian ini diharapkan dapat meningkatkan konduktivitas komposit (Ag₂S)_x(Na₃PO₄)_{1-x} yang dipakai sebagai elektrolit padat.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain Ag_2S merk Sigma Aldrich dengan kemurnian 99,9% dan Na_3PO_4 dengan kemurnian 96,0% merk Sigma Aldrich.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *LCR* meter HITESTER-3522-5 merk HIOKI untuk pengukuran sifat listrik (antara lain lilitan, kapasitor, dan tahanan), *X-Ray Diffractometer* (*XRD*) Shimadzu XD-610 untuk mengetahui struktur kristal yang terjadi, *SEM* JEOL, JSM 6510 LA, dan *EDS* (*Energy Dispersive Spectroscopy*) untuk analisis struktur mikro pada permukaan dan analisis unsur.

Metode

Komposit $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ dibuat dengan cara Ag_2S dicampur dengan Na_3PO_4 dengan perbandingan fraksi berat tertentu, ditunjukkan pada Tabel 1. Campuran tersebut kemudian digerus sampai halus dan dipelet, dilanjutkan dengan perlakuan panas pada suhu 150 °C selama 5 jam.

Identifikasi fase dilakukan dengan menggunakan difraksi sinar-X. Perubahan struktur pada komposit dapat diamati dari puncak-puncak difraksi yang menunjukkan kristal atau amorf. Pengukuran konduktivitas listrik dilakukan dengan menggunakan LCR meter. Pengukuran tahanan listrik sampel ditunjukkan pada Gambar 1, dapat dihitung besarnya konduktivitas listrik (Ag₂S)_x(Na₃PO₄)_{1-x} dengan memakai persamaan berikut :

$$R = \rho.L/A$$
(1)
 $\sigma = 1/\rho$ (2)

Persamaan 1 dan 2 digabungkan, didapat suatu persamaan:

dimana *R* adalah tahanan listrik, *L* adalah panjang atau tebal sampel, ρ adalah resistivitas bahan, *A* adalah luas permukaan, σ adalah konduktivitas, dan *G* =1/*R* adalah konduktansi. Dalam percobaan yang terukur dengan alat LCR meter adalah besaran *G*.

	Tabel 1.	Perbandingan	komposisi Ag ₂ S	3 dan Na₃PO₄
--	----------	--------------	-----------------------------	--------------

х	Ag ₂ S (g)	Na ₃ PO ₄ (g)		
0,1	1,4328	8,5672		
0,3	3,9212	6,0788		
0,5	6,0082	3,9918		



Gambar 1. Pengukuran konduktivitas listrik (Ag₂S)_x(Na₃PO₄)_{1-x}

Konduktivitas dapat dihitung dengan menggunakan persamaan :

dimana $\sigma(\omega)$ = konduktivitas AC tergantung frekuensi, σ_{dc} = konduktivitas DC pada saat frekuensi ω = $2\pi f$ = 0, n = fraksi eksperimen Jonscher. Dengan membuat kurva antara log σ terhadap log f, didapat nilai konduktivitas $\sigma_0 = \sigma_{dc}$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Difraksi Sinar-X

Hasil identifikasi menunjukkan bahwa proses metalurgi serbuk (reaksi padatan) berfase majemuk dengan struktur Ag₂S dan Na₃PO₄ seperti terlihat pada Gambar 2, komposit tampak telah mengalami deformasi kristal, yang ditunjukkan oleh menurunnya puncak difraksi. Sedangkan pelebaran puncak difraksi dapat dikaitkan dengan ukuran partikel, puncak yang melebar menunjukkan kehalusan butir (Raykovic *et al.* 2009).

Proses deformasi yang dialami komposit $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ akan sangat berpengaruh pada sifat listrik bahan. Kenaikan sifat listrik bahan akibat adanya cacat kristal ini sangat

diharapkan terjadi pada setiap bidang kristal dimana gerakan ion-ion mudah bergerak dan diperlukan energi aktivasi yang kecil. Dari pola difraksi pada bidang kristal yang mengalami cacat, mengakibatkan konduktivitas bahan dapat meningkat. Peningkatan konduktivitas ini disebabkan adanya penambahan Ag₂S ke dalam fase gelas Na₃PO₄ yang menyebabkan cacat pada kristal. Menurut Burbano 2009, interaksi cacat dan transisi elektrolit padat dalam Agl menimbulkan mobilisasi ion dan dapat meningkatkan konduktivitas bahan.

Pola difraksi komposit sinar-X $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x},$ menunjukkan adanva perubahan pada intensitas menurun seiring dengan bertambahnya Ag₂S dan sudut difraksi mengalami pergeseran (Blanton et al. 2011). Untuk mengetahui pergeseran sudut difraksi, difraksi dilakukan analisis puncak-puncak sinar-X komposit (Ag₂S)_x(Na₃PO₄)_{1-x} dengan menggunakan program Igor diperoleh identifikasi fase ditunjukkan pada Tabel 2. Pada Tabel 2, tampak bahwa dengan variasi penambahan berat Ag₂S mengalami pergeseran pada sudut 20. Pergeseran sudut 20 akan mempengaruhi ukuran kristal dan regangan (Raykovic et al. 2009).



Gambar 2. Puncak difraksi sinar-X komposit (Ag₂S)_x(Na₃PO₄)1-x

Tabel 2. Hasil analisis puncak-puncak difraksi (Ag₂S)_x (Na₃PO₄)_{1-x}

(Ag ₂ S) _{0,1} (Na ₃ PO ₄) _{0,9}	(Ag ₂ S) _{0,3} (Na ₃ PO ₄) _{0,7} .	(Ag ₂ S) _{0,5}	(Na ₃ PO ₄) _{0,5}
20	Puncak	20	Puncak	20	Puncak
23,53	Na ₃ PO ₄	23,59	Na₃PO₄	23,69	Na ₃ PO ₄
25,32	Ag_2S	25,35	Ag_2S	25,35	Ag ₂ S
27,70	Na ₃ PO ₄	27,77	Na ₃ PO ₄	27,86	Na₃PO₄
30,73	Ag_2S	30,80	Ag_2S	30,92	Ag ₂ S
31,71	Ag_2S	31,79	Ag ₂ S	31,86	Ag ₂ S
33,46	Na ₃ PO ₄	33,53	Na₃PO₄	33,67	Na ₃ PO ₄
39,54	Na ₃ PO ₄	39,57	Na₃PO₄	39,74	Na ₃ PO ₄
46,32	Ag_2S	46,41	Ag ₂ S	46,49	Ag_2S

Konduktivitas

Pengukuran konduktivitas dan impedansi komposit $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ dilakukan pada frekuensi mulai 0,1 Hz sampai dengan 100 kHz seperti ditunjukkan pada Gambar 3 dan Gambar 4. Pada Gambar 3, konduktivitas pada bahan komposit $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ naik seiring dengan semakin bertambahnya frekuensi dan konsentrasi Ag_2S , naiknya konduktivitas komposit terjadi karena getaran ion-ion.

konduktivitas Perhitungan konduktor komposit $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ dilakukan dengan menggunakan model (Tiwari et al. 2005). Hasil perhitungan konduktivitas ditunjukkan pada Tabel 3, tampak bahwa konduktivitas komposit naik seiring dengan bertambahnya Ag₂S ke dalam fase gelas Na₃PO₄. Naiknya konduktivitas dikarenakan adanya difusi Ag₂S ke dalam gelas Na₃PO₄ yang menyebabkan bertambahnya jumlah pembawa muatan dan jumlah ion positif (Padma and Yashonath 2006). Adanya difusi Ag₂S ke dalam fase gelas Na₃PO₄ akan menurunkan energi aktivasinya yang diperlukan untuk bergerak dari satu kisi ke kisi yang lain dan meningkatkan mobilitas ion positif sehingga

konduktivitas akan meningkat. Ag₂S ini berperan sebagai pemutus rantai fosfat, sehingga panjang rantai semakin turun dengan peningkatan Ag₂S (Jadhav *et al.* 2013, Kobayashi 2006).

Putusnya rantai fosfat untuk memudahkan positif (Ag^{+}) berdifusi ion-ion untuk meningkatkan konduktivitas. Peningkatan konduktivitas bahan tergantung beberapa faktor, diantaranya interstisi atom, ukuran ion, suhu, struktur kristal, komposisi, dan perubahan fase. Peneliti lain telah melakukan penelitian tentang sifat konduktivitas yang tergantung frekuensi dan suhu, dimana pada suhu tertentu suatu bahan mengalami cacat atau transformasi fase (Jadhav et al. 2013).

Pada Gambar 4, impedansi komposit $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ turun seiring dengan bertambahnya konsentrasi Ag_2S . Impedansi komposit menunjukkan pola yang sama untuk variasi konsentrasi Ag_2S . Impedansi komposit $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ turun seiring dengan bertambahnya Ag_2S ke dalam gelas Na_3PO_4 . Hasil perhitungan nilai konduktivitas dan impendasi $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ ditunjukkan pada Tabel 3.



Gambar 3. Kurva konduktivitas komposit (Ag₂S)_x(Na₃PO₄)_{1-x}



Gambar 4. Kurva impedansi komposit (Ag₂S)_x(Na₃PO₄)_{1-x}

Compol	Faktar		7
Samper	Faktor	σ_{o}	Ζ
	eksponen (s)	(S/cm)	(k.ohm)
Ag ₂ S-01	0,09	1,64 ×10⁻ ⁷	833,10
Ag ₂ S-03	0,11	2,34 ×10 ⁻⁷	603,39
Ag ₂ S-05	0,09	2,14 ×10 ⁻⁶	61,18

Keterangan : $\sigma_{\!o}$ (konduktivitas) dan Z (impedansi) adalah konduktivitas pada daerah frekuensi tertentu

Morfologi Permukaan

Morfologi permukaan komposit (Ag₂S)_x(Na₃PO₄)_{1-x} dengan pembesaran 5000x dan variasi konsentrasi Ag₂S, ditunjukkan pada Gambar 5. Pada Gambar 5, menunjukkan bahwa morfologi permukaan pada bahan komposit (Ag₂S)_x(Na₃PO₄)_{1-x} tampak butiran berbentuk panjang dan butiran menjadi kecil seiring dengan bertambahnya konsentrasi Ag₂S. Penambahan Ag₂S berpengaruh pada butiran (Ag₂S)_x(Na₃PO₄)_{1-x}, komposit hal ini menunjukkan adanya difusi Ag₂S pada batas

butir Na₃PO₄. Adanya difusi Ag₂S dan naiknya konsentrasi Ag₂S akan menyebabkan pembentuk butiran menjadi lempeng banyak dan kecil.

Pengaruh difusi Ag_2S pada batas butir Na_3PO_4 menyebabkan morfologi permukaan menjadi kecil. Analisis morfologi permukaan pada komposit $(Ag_2S)_{0,3}(Na_3PO_4)_{0,7}$ dengan *EDS (Energy Dispersive Spectroscopy),* dengan hasil yaitu unsur C, Na, P, S, dan Ag, ditunjukkan pada Gambar 6. Dari morfologi permukaan, tampak secara visual berbentuk balok dan

Pengaruh Penambahan Konsentrasi Ag₂S Safei Purnama dkk

lempengan pada x = 0,1 dan setelah penambahan Ag₂S, bentuk batang dan lempeng menjadi lebih banyak. Dalam hal ini peneliti tidak melakukan analisis dari masing-masing bentuk butiran, sehingga belum dapat dijelaskan unsur yang terdapat pada bentuk butiran. Butiran

berbentuk lempeng ini mempengaruhi pada pergeseran sudut 20 seiring dengan bertambahnya Ag_2S , begitu juga dengan perubahan pada konduktivitas pada komposit $(Ag_2S)_{0,3}(Na_3PO_4)_{0,7}$.







Gambar 5. Struktur mikro komposit $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ dengan variasi konsentrasi Ag_2S , a) x = 0,1; b) x = 0,3; c) x = 0,5



Gambar 6. Analisis unsur komposit (Ag₂S)_{0,3}(Na₃PO₄)_{0,7}

KESIMPULAN

Dari percobaan dengan difraksi sinar-X pada komposit $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ ditunjukkan puncak-puncak yang tampak yaitu Ag₂S dan Na₃PO₄, komposit telah mengalami deformasi kristal, yang ditunjukkan oleh menurunnya puncak difraksi seiring dengan bertambahnya konsentrasi Ag₂S. Hasil pengukuran dengan LCR-meter menunjukkan konduktivitas komposit $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ naik dan impedansinya turun seiring dengan bertambahnya konsentrasi Ag₂S. Morfologi permukaan komposit $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$ setelah dilakukan pengujian dengan SEM menunjukkan bahwa butiran menjadi kecil seiring dengan bertambahnya konsentrasi Ag₂S. Penambahan Ag₂S ke dalam fase Na₃PO4 berpengaruh pada intensitas difraksi, konduktivitas, dan morfologi permukaan $(Ag_2S)_x(Na_3PO_4)_{1-x}$, hal ini dikarenakan terjadi difusi Ag₂S pada komposit.

UCAPAN TERIMA KASIH

mengucapkan terima Peneliti kasih kepada seluruh staf yang telah membantu kami dalam pemakaian alat difraksi sinar-X dan LCR meter, serta kepada Kepala BKAN yang telah memberikan saran dan komentar.

DAFTAR PUSTAKA

- Blanton, T., S. Misture, N. Dontula, and S. Zdzieszynski. 2011. In situ high temperature X-ray Diffraction characterization of silver sulfide, Ag₂S. JCPDs-International Centre for Diffraction Data 26 : 114-118.
- Burbano, J.C., R.A. Vargas, D. Pena Lara, C. A. Lozano Z, and H. Correa. 2009. Defect interaction and solid elelctrolite

transition in Agi-based material. Solid State ionic 180 : 1553-1557.

- Han, Y., M. Zou, Weiqiangly, Y. Mao, W. Wang, and W. D. He. 2016. Three dimensional ionic conduction in the strained electrolytes of solid oxide fuel cells. Journal .Appied .Physics.119 : 174904.
- Hu, H., J. Ding, S. Zhang, Y. Lin, L. Bai, and N. Yuan. 2013. Photodeposition of Ag₂S on TiO₂ nanorod arrays for quantum dot sensitized solar cells. Nanoscale Research Letters 8:10.
- Ihsan, M., E. Kartini, and Y. Yulizar. 2008. Sintesis elektrolit padat berbasis gelas lithium (Ag₂S)_x(LiPO₃)_{1-x}. Jurnal Sains Materi Indonesia (Edisi Khusus) : 176-180.
- Jadhav, U.M., S.N. Patel, and R.S. Patil. 2013. Synthesis of silver sulphide nanoparticles by modified chemical route for solar cell application. Journal of Chemistry Science 3: 69-74.
- Kobayashi, M. 2006. Electronic structure of superinic conductor. Phys. of Solid State Ionic 2006 : 1-5
- Krylova, V. and N. Dukstiene. 2013. Synthesis and characterization of Ag₂S layers formed on polypropylene. Journal of Chemistry 2013 : 1-11.
- P. and S. Yashonath. 2006. ionic condition in the solid state. *Journal* Padma, Chem.Sci.118: 135-154.
- Rajbhandari, A., K. Manandhar, and R. R. Pradhananga. 2013. Preparation and characterization of home made silver sulphide based chloride selective electrode. IJCPS 1(8): 492-496.
- Raykovic, V., D. Bozic, M. Popovic, and M.T. Jovanovic. 2009. The influence of powder particle size on properties of

Pengaruh Penambahan Konsentrasi Ag₂S Safei Purnama dkk

 $Cu-Al_2O_3$ composites. Sci. of Sintering.41 : 185- 192.

- Shukla, N., A. K. Thakur, A. Shukla, and D. T. Mark. 2014. Ion conduction mechanism in solid polymer electrolyte : an applicability of almond-west formalism. *Int. J. Electrochem. Science* 9 : 7644-7659.
- Sun, J. C., Y. Xu, R. Wang, Z. Qiu, and L. Xing. 2013. Influences of temperature on the conductive properties of single crystal C12A7: e⁻. *Int. J. Electrochem. Sci. 8 :* 10122 – 10128.
- Yang, M. and J. Hou. 2012. Membranes in lithium ion batteries. *Membranes* 2 : 367-383.