

PEMODELAN KONDUKTIVITAS ION DALAM STRUKTUR γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ (*Modeling Ionic Conductivity in γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ Structure*)

A. La Kilo^{*}, D. Mazza^{**}

^{*}Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Gorontalo

e-mail: akram@ung.ac.id

^{**}Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino,
Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy

Diterima: 3 Oktober 2011

Disetujui: 28 Oktober 2011

Abstrak

Fasa γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ merupakan material konduktor superionik yang dapat diaplikasikan sebagai baterai yang dapat diisi ulang (*rechargeable*). Ion Li^+ dalam struktur γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ dapat mengalami migrasi dari posisi terisi ke posisi kosong. Penelitian ini telah memodelkan migrasi ion Li^+ dalam struktur γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ dengan menggunakan metode *bond valence sum* (BVS). Metode ini dapat memprediksi bilangan oksidasi suatu atom berdasarkan jarak dengan atom-atom tetangga. *Source code* berbasis BVS yang digunakan adalah JUMPITER yang mensimulasi efek gaya listrik eksternal yang bertindak pada ion litium sehingga nilai BVS litium dapat dipetakan terhadap jarak. Hasil simulasi menunjukkan bahwa konduksi ion Li^+ dapat terjadi pada arah [010], [101], dan [120]. Namun, lintasan konduksi ion Li^+ lebih mudah terjadi pada arah [120] atau bidang *ab* dengan nilai maksimum BVS adalah 0,982.

Katakunci: konduktor superion litium; *bond valence sum*; konduksi ion Li^+

Abstract

γ -phase of $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ is a lithium super ionic conductor which can be applied as a rechargeable lithium battery. Lithium ions of γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ can migrate from occupied site to vacant site. In this research, simulation of Li^+ ions migration in the structure of γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ carried out using bond valence sum (BVS) to predict the oxidation state of Li^+ ion based on the distance of the ion to neighboring atoms. BVS-based code used JUMPITER to simulate the effect of external electrical force acting on the lithium ions to produce the lithium BVS value which can be mapped to the distance. The simulation results shows that Li^+ ion conduction can be occurred on [010], [101], and [120] directions. However, the Li ion conduction pathway occur more easily in the direction of [120] or *ab* plane with the BVS maximum value is 0.982.

Keywords: lithium super ionic conductor; bond valence; ion conduction

PENDAHULUAN

Penggunaan minyak bumi secara terus menerus sebagai bahan bakar disamping akan menurunkan cadangan sumber energi, juga menghasilkan emisi gas CO_2 sebagai pemicu perubahan iklim secara global. Salah satu alternatif sumber energi yang potensial sebagai pengganti minyak bumi adalah baterai. Baterai merupakan salah satu sumber energi yang ramah lingkungan, dan dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang kehidupan mulai dari mobil sampai *microchip* (Tarascon dan Armand, 2008).

Baterai yang dikembangkan pada abad ini adalah baterai yang dapat diisi ulang (*rechargeable lithium battery*) yang berbasis litium karena ion Li^+ paling elektropositif (-3,40 V) dan paling ringan sehingga dapat memfasilitasi desain sistem penyimpanan dengan kerapatan energi lebih tinggi (Tarascon dan Armand, 2001). Baterai litium yang dapat diisi ulang merupakan baterai masa depan yang menjanjikan karena memiliki tegangan sel lebih tinggi, kerapatan energi lebih tinggi, dan retensi muatan lebih lama. Penggunaan konduktor ion litium

sebagai elektrolit padatan untuk baterai mempunyai keuntungan seperti mudah disintesis, mudah ditangani, dan mempunyai tegangan dekomposisi tinggi.

Material elektrolit yang diaplikasikan untuk baterai, seperti polimer dan larutan *nonaqueous* tidak memenuhi syarat pada kekompakan ukuran, integritas, dan kestabilan pada suhu tinggi (Suzuki, *et al.*, 1997). Sementara, konduktor ion litium memenuhi syarat untuk diaplikasikan sebagai elektrolit dalam sistem baterai. Konduktor superionik litium menunjukkan konduktivitas ion cukup tinggi pada suhu ambien. Bykov *et al.* melaporkan bahwa senyawa $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ merupakan konduktor ion litium yang memiliki konduktivitas ion tinggi. Senyawa tersebut mempunyai tiga fasa struktur, yaitu fasa alfa monoklin yang terbentuk sampai suhu 187 °C; fasa beta monoklin yang terbentuk antara suhu 187 °C dan 245 °C dengan struktur yang sama dengan fasa alfa, namun sel satuannya lebih besar; dan fasa gama ortorombik yang terbentuk pada suhu di atas 245 °C. Fasa gama menunjukkan konduktivitas superionik (Bykov *et al.*, 1990).

Pemahaman konduksi ion Li^+ dalam struktur $\gamma\text{-Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ akan memudahkan untuk mengetahui mengapa konduktivitas ionnya tinggi, dan juga untuk mendesain material baru dengan cara melakukan doping $\gamma\text{-Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ dengan dopan tertentu. Hal itu dapat dijelaskan melalui simulasi komputasi konduksi ion sebelum melakukan sintesis (eksperimen) sehingga dapat menghemat waktu dan biaya. Penelitian ini melaporkan hasil simulasi komputasi konduksi ion Li^+ dalam struktur $\gamma\text{-Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ dengan menggunakan metode *bond valence sum*.

METODE PENELITIAN

Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode *bond valence sum* (BVS). Metode BVS telah berhasil digunakan untuk memodelkan pergerakan kation dalam material padatan, seperti Na^+ dalam NASICON (*natrium superionic conductor*) dan K^+ dalam KFeAs_2O_7 (Mazza, 2001 dan Querfelli, *et al.* 2007). Model yang disimulasikan tersebut berkesesuaian baik dengan hasil-hasil eksperimen. Dalam peneli-

tian ini, pergerakan litium atau geometri konduksi untuk lintasan ion Li^+ dalam $\gamma\text{-Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ diprediksi dengan menggunakan metode BVS. Metode ini menyatakan bahwa valensi suatu ion merupakan jumlah seluruh valensi ikatan ion-ion tetangga terdekat yang mengelilinginya.

Source code berbasis BVS yang digunakan dalam penelitian ini adalah JUMPITER (Mazza, 2010). Program ini mensimulasi efek gaya listrik eksternal yang bertindak pada ion litium sehingga nilai BVS ion litium dapat dipetakan. Pemetaan litium dalam $\gamma\text{-Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ dilakukan sebagai berikut: ion litium ditempatkan pada suatu posisi (x, y, z), sebagai posisi awal dengan nilai BVS terendah, kemudian ion tersebut digerakkan menurut arah tertentu. Ion litium akan bergerak secara bebas menuju nilai BVS yang paling rendah dalam struktur padatan. Gerakan litium tersebut merupakan proses berkesinambungan. Setelah mencapai trajektori tertentu, ion litium akan mudah mencapai posisi berikutnya dalam kisi, yang biasanya dikenal sebagai posisi berdasarkan kristalografi. Kemudian, nilai BVS diplot terhadap jarak, sehingga dapat ditentukan rongga titik kisi yang kecil atau besar dan potensial penghalang yang terjadi.

Hasil simulasi BVS divisualisasikan dengan menggunakan perangkat lunak VESTA (Momma dan Izumi, 2008) dan *origin*. VESTA digunakan untuk menggambarkan struktur tiga dimensi $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ dan lintasan ion Li^+ , sementara *origin* digunakan untuk membuat grafik BVS terhadap jarak perpindahan ion Li^+ .

HASIL DAN PEMBAHASAN

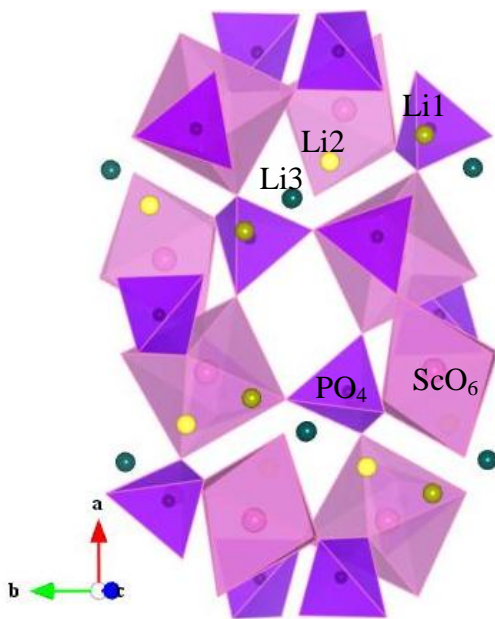
$\gamma\text{-Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ merupakan senyawa litium superionik konduktor. Konduktivitas ionnya dapat dianalisis melalui struktur dan lintasan ion Li^+ -nya, yang dijelaskan berikut ini.

Struktur $\gamma\text{-Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$

Data kristalografi $\gamma\text{-Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ yang digunakan dalam penelitian ini bersumber dari *inorganic crystal structure data* (ICSD) dengan nomor kode 50421 (Suzuki, *et al.*, 1998). Struktur fasa $\gamma\text{-Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ itu memiliki tipe yang sama dengan NASICON, $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti, Ge, Zr, Hf}$) (Aono *et*

al., 1990; Ado *et al.*, 1992; Saito, *et al.*, 1992). Dalam struktur γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$, sebagaimana yang disketsakan dalam Gambar 1, ion P^{5+} berkoordinasi tetrahedral dengan oksigen (PO_4), dan ion Sc^{3+} berkoordinasi oktahedral dengan oksigen (ScO_6), sementara ion Li^+ mengisi posisi interstisi di antara polihedral PO_4 dan ScO_6 .

Ada empat jenis posisi kristalografi yang tersedia untuk ion litium dalam struktur $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$. Struktur gama mempunyai tiga posisi (*state*) litium yang terisi parsial dan satu posisi terisi penuh, sementara posisi litium untuk struktur alfa dan beta terdapat tiga posisi litium yang terisi penuh dan satu posisi kosong (Bykov, *et al.*, 1990). Adanya tiga posisi litium yang terisi sebagian dalam struktur gama, maka ion litium dapat berpindah dari satu posisi ke posisi lain. Perpindahan ion tersebut melalui suatu jalur yang panjang yang dapat disebut sebagai lintasan ion. Oleh karena itu, gama $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ mempunyai konduktivitas yang tinggi dibandingkan dengan struktur alfa dan betanya.



Gambar 1. Struktur γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$. Ion P^{5+} berkoordinasi tetrahedral dengan ion O^{2-} , ion Sc^{3+} berkoordinasi oktahedral dengan O^{2-} , dan ion Li^+ menempati posisi interstisi, dan pada posisi itu terdapat posisi kosong yang memicu terjadinya konduksi ion Li^+ .

Lintasan Konduksi Ion Li^+ dalam Struktur γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$

Lintasan ion litium dalam struktur γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ dipelajari dengan menggunakan metode BVS. Metode ini dapat menganalisis atau memodelkan struktur kristal anorganik (Brown 1978; Keffe, 1990). Pauling menyatakan bahwa valensi suatu ion (V_i) sama dengan jumlah seluruh valensi ikatan (S_{ij}) yang dibentuk dengan ion-ion tetangganya. Aturan BVS itu dirumuskan:

$$V_i = \sum S_{ij} \quad (1)$$

Persamaan di atas menunjukkan hubungan empiris antara valensi ikatan dan panjang ikatan atau jarak antara ion i dan j (R_{ij}) yang dirumuskan:

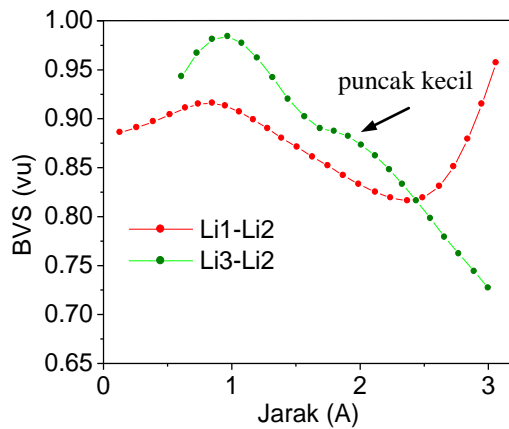
$$S_{ij} = \exp\left(\frac{R_o - R_{ij}}{b}\right) \quad (2)$$

dimana R_o adalah konstanta dan b adalah tetapan universal yang biasanya bernilai 0,173. Dalam penelitian ini, nilai R_o dan b masing-masing adalah 0,516 Å dan 1,171 Å.

Hasil simulasi komputasi BVS dalam struktur γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ menunjukkan terjadinya perpindahan ion-ion litium dari posisi terisi ke posisi kosong. Perpindahan tersebut melalui suatu rongga yang membentuk saluran dengan nilai potensial penghalang yang rendah antara 0,675 dan 0,982 (Gambar 2 dan 3). Hal ini berarti bahwa ion Li^+ dalam struktur γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ mudah mengalami migrasi. Pada Gambar 2, migrasi ion Li^+ pada arah [101] terjadi dari posisi Li1 ke Li2 dengan potensial penghalang yang kecil sehingga mudah untuk mencapai posisi ion Li^+ dengan energi terendah (sesuai dengan posisi kristalografi). Namun, pada arah tersebut juga, migrasi ion Li^+ selanjutnya mengalami hambatan (mencapai *bottleneck*) dengan potensial penghalang yang sangat tinggi (Gambar 2).

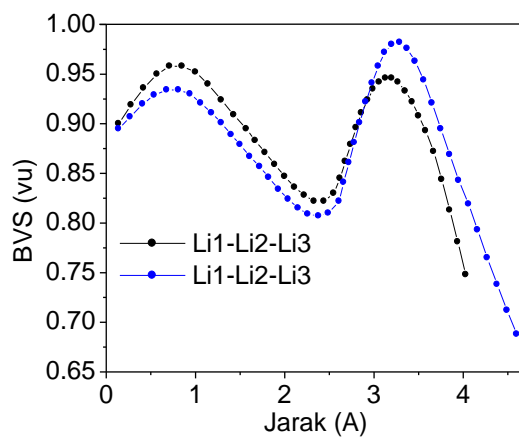
Pada arah [101], migrasi ion Li^+ dari posisi Li3 ke Li2 melalui suatu rongga dengan potensial penghalang yang lebih besar dibandingkan dengan arah [010]. Setelah mencapai BVS maksimum, migrasi ion Li^+ ke posisi Li2 melalui suatu daerah di mana ion Li^+ sedikit terhambat akibat

kemungkinan terjadi distorsi polihedral PO_4 dan ScO_6 . Hal itu dapat dilihat dari puncak kecil yang terbentuk pada arah [101] dalam Gambar 2.



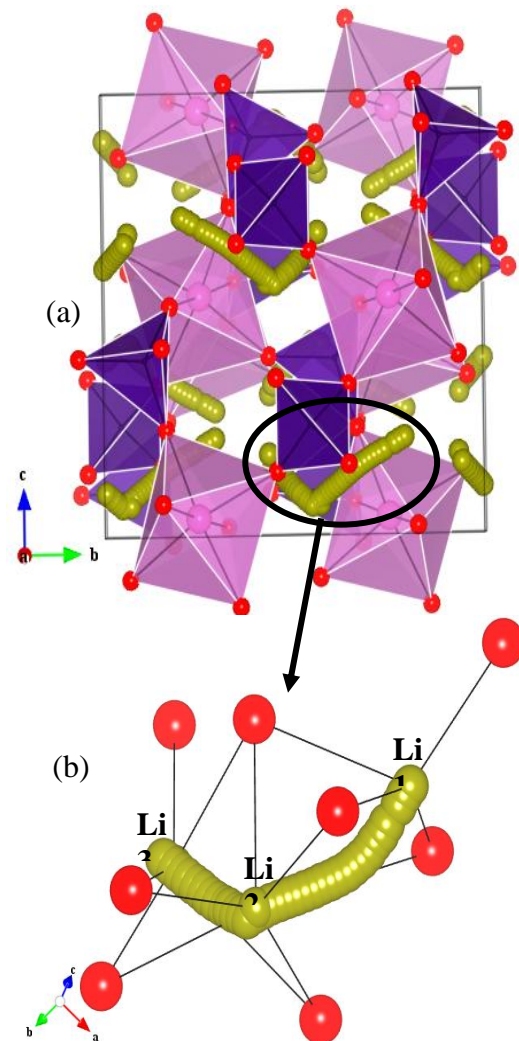
Gambar 2. BVS ion Li^+ terhadap jarak pada arah [010] dan [101] dalam struktur $\gamma\text{-Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$.

Pada arah [110] dan [120] atau searah bidang ab , migrasi ion Li^+ terjadi secara berkesinambungan mulai dari Li1 ke Li2 kemudian menuju Li3. Kedua arah migrasi ion Li^+ pada Gambar 3 pada dasarnya sama (ekivalen), yaitu mempunyai pola migrasi yang sama dan searah dengan bidang ab .



Gambar 3. BVS ion Li^+ terhadap jarak pada arah [110] dan [120] dalam struktur $\gamma\text{-Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$.

Pola migrasi ion Li^+ yang menarik diperhatikan adalah pola migrasi dari Li2 ke Li3 pada arah [120] dengan nilai BVS maksimum (0,982) mendekati valensi ion Li^+ (1). Migrasi ion Li^+ yang digambarkan dalam

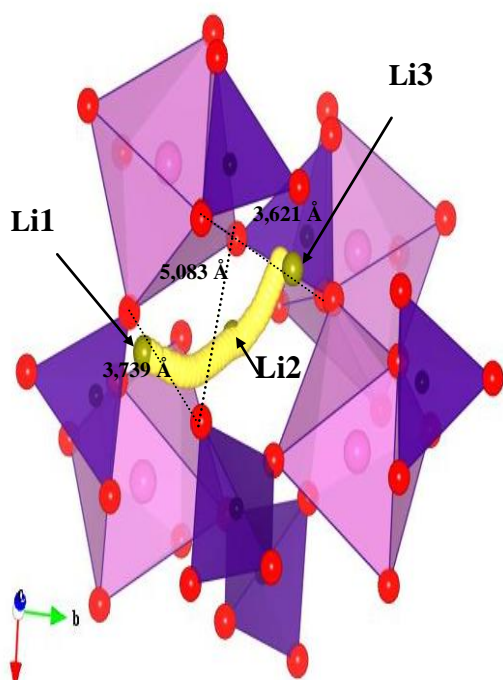


Gambar 4 membentuk suatu lintasan konduksi dari Li1 ke Li2 kemudian ke Li3.

Gambar 4. Lintasan ion Li^+ pada arah [120] dalam Struktur $\gamma\text{-Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$: (a) Lintasan ion Li dalam satu sel satuan, (b) penyederhanaan sketsa lintasan ion Li^+ yang dikelilingi oleh ion-ion oksigen tetangga terdekat.

Migrasi ion Li^+ dari Li1 ke Li2 lebih mudah dilalui dibandingkan dengan migrasi dari Li2 ke Li3. Hal itu dapat dilihat dari dua parameter, yaitu (1) nilai BVS maksimumnya, dimana semakin besar nilainya maka semakin sulit ion Li^+ bermigrasi, dan (2) lebar rongga *channel* yang dilalui oleh ion Li^+ , sebagaimana yang ditunjukkan dalam Gambar 5.

DAFTAR PUSTAKA



Gambar 5. Bentuk dan ukuran *tunnel* pada arah [120] dalam struktur γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$.

Lebar rongga *bottleneck* untuk migrasi ion Li^+ dalam struktur γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ bervariasi dari 3,621 Å sampai 5,083 Å. Migrasi Li1 ke Li2 memiliki rongga yang lebih besar (3,739 Å - 5,083 Å) dibandingkan dengan migrasi dari Li2 ke Li3 yang memiliki rongga *tunnel* sekitar 3,621. Akibatnya, migrasi ion dari Li1 ke Li2 membutuhkan energi yang lebih rendah dibandingkan dengan migrasi dari Li2 ke Li3.

KESIMPULAN

Migrasi ion Li^+ dalam struktur γ - $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$ telah dimodelkan dengan menggunakan metode *bond valence sum* (BVS). Konduksi ion Li^+ dapat terjadi pada arah [010], [101], dan [120]. Namun, lintasan konduksi ion Li^+ lebih mudah terjadi pada arah [120] atau serah bidang *ab* dengan nilai maksimum BVS adalah 0,982. Lintasan itu terbentuk melalui migrasi ion Li^+ dari Li1 ke Li2 kemudian ke Li3. Migrasi ion itu lebih mudah terjadi dari Li1 ke Li2 dibandingkan dengan migrasi ion Li^+ dari Li2 ke Li3.

- Ado, K., Saito, Y., Asai, T., Kageyama, H., Nakamura, O., 1992. *Solid State Ionics*, 723, 53-56.
- Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., Adachi, G., 1990. *J. Electrochem. Soc.* 137, 1023.
- Brown, I.D., 1978. *Chem. Soc. Rev.* 7, 359-376.
- Bykov, A.B., Chirkin, A.P., Demyanets, L.N., Doronin, S.N., Genkina, E.A., Ivanov-Shits, A.K., Kondratyuk, I.P., Maksimov, B.A., Mel'nikov, O.K., Muradyan, L.N., Simonov, V.I., Timofeeva, V.A., 1990. *Solid State Ionics*, 31, 38.
- Keffe, 1990. *Acta Cryst. A* 46, 138-142
- Mazza, D. 2010. *JUMPITER Program*, Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino, Italy. (Private).
- Mazza, D., 2001. *J. Solid State Chem.*, 156, 154-160.
- Momma, K. dan Izumi F., 2008. VESTA: "a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis," *J. Appl. Crystallogr.*, 41, 653-658
- Querfelli, N., Guemi, A., Molinie, P., Mazza, D., Zid, M.F., Driss, A., 2007. The Iron Potassium diarsenate KFeAs_2O_7 structural, Electric and magnetic behavior, *J. Solid State Chem.* 180, 2942-2949.
- Saito, Y., Ado, K., Asai, T., Kageyama, H., Nakamura, O., 1992. *Mater. Sci. Lett.*, 11, 888.
- Suzuki, T., Yoshida, K., Uematsu, K., Kodama, T., Toda, K., Ye, Z.G., Sato, M., 1997. Stabilization of Superionic Conduction Phase in $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$, *Solid State Ionics*, 104, 27-33.
- Suzuki, T., Yoshida, K., Uematsu, K., Kodama, T., Toda, K., Ye, Z.G., Sato, M., 1998., *Solid State Ionics*, 113, 89-96.
- Tarascon, M. dan Armand, J.M., 2001. Building Better Batteries, *nature*, 451, 652-657.
- Tarascon, M. dan Armand, J.M., 2008. Issue and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries, *nature*, 451, 652-657.