

# **KONDUKTIFITAS ION DAN ELEKTROLIT ZAT PADAT**

- 1. Jenis kristal ion*
- 2. Elektrolit zat padat*
- 3. Pengukuran konduktifitas*
- 4. Aplikasi elektrolit zat padat*

# JENIS KRISTAL ION

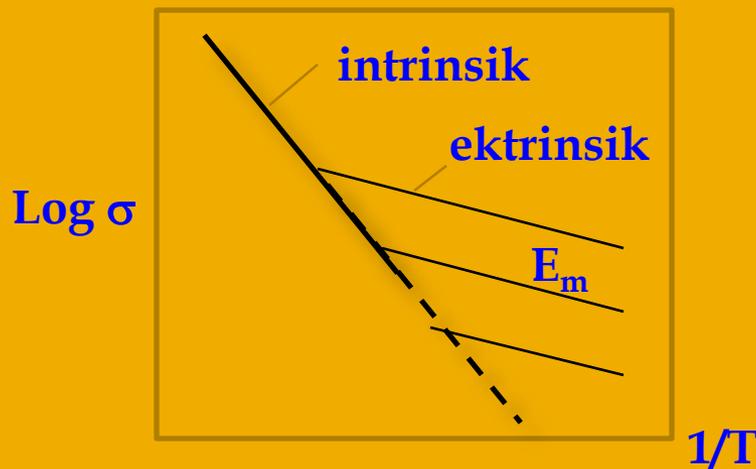
## Alkali halida

- Dalam alkali halida (mis. NaCl), kation lebih mobil drpd anion. Ion  $\text{Na}^+$  dapat berpindah ke situs kosong terdekat meninggalkan situsya sendiri. Perpindahan ion-ion  $\text{Na}^+$  dapat menjadi pembawa muatan listrik.
- Besarnya konduktifitas ion alkali halida bergantung pada banyaknya pengotor dan riwayat termal kristal.
- Pada pemanasan kristal, jumlah situs yang lowong meningkat secara eksponensial. Lowongan yang terbentuk bersifat intrinsik.
- Jika pengotor disisipkan, lowongan dapat diciptakan dan kesetaraan muatan dipertahankan. Penambahan  $\text{MnCl}_2$  menghasilkan larutan padat dengan rumus  $\text{Na}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{V}_{\text{Na}x}\text{Cl}$ . Untuk setiap ion  $\text{Mn}^{2+}$  ada lowongan kation yang terasosiasi,  $\text{V}_{\text{Na}^+}$

- ▣ Pada T rendah, jumlah lowongan instrinsik yang dibangkitkan secara termal sangat sedikit, lebih sedikit dari lowongan ekstrinsik.
- ▣ Kebergantungan konduktifitas ion thd suhu dinyatakan oleh pers. Arrhenius:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

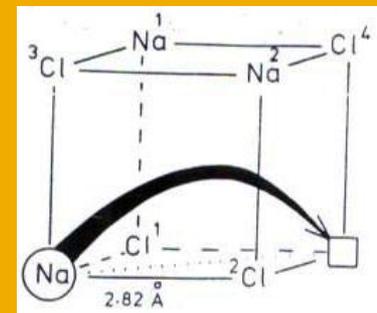
- ▣ Aluran  $\log \sigma$  terhadap  $T^{-1}$  berupa garis lurus dengan kemiringan  $-E/R$ .
- ▣ Pada suhu rendah daerah ekstrinsik, jumlah lowongan didominasi oleh tingkat pengotor. Garis paralel masing-masing berhubungan dengan konduktivitas kristal dengan jumlah dopan berbeda



- Pada daerah ekstrinsik, kebergantungan suhu  $\sigma$  hanya pada mobilitas kation,  $\mu$  melalui persamaan:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)$$

- $E_m$  adalah energi aktivasi untuk migrasi lowongan kation.
- Energi aktivasi migrasi
- Jalan yang ditempuh oleh ion  $\text{Na}^+$  yang loncat dari situs kisinya ke dalam lowongan yang terdekat.
- Arah loncatan (garis putus) melewati muka kubus tidak mungkin sebab ion Cl 1 dan 2 sangat dekat. Jalan yang mungkin ditempuh adalah melalui rute (arah panah) melewati tengah kubus.
- Pada pusat kubus adalah suatu situs interstisial yang jaraknya sama dari delapan penjuru.



- Dalam daerah ekstrinsik, konduktivitas bergantung pada konsentrasi lowongan dan mobilitas, melalui persamaan:

$$\sigma = n e \mu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)$$

- Konduktivitas dalam daerah intrinsik pada suhu lebih tinggi, konsentrasi lowongan yang diinduksi secara termal lebih besar drpd konsentrasi lowongan yang diasosiasikan dengan dopan, sehingga jumlah lowongan,  $n$ , bebas suhu dan dirumuskan oleh Arrhenius:

$$n = N \times k \times \exp\left(-\frac{E_f}{2RT}\right)$$

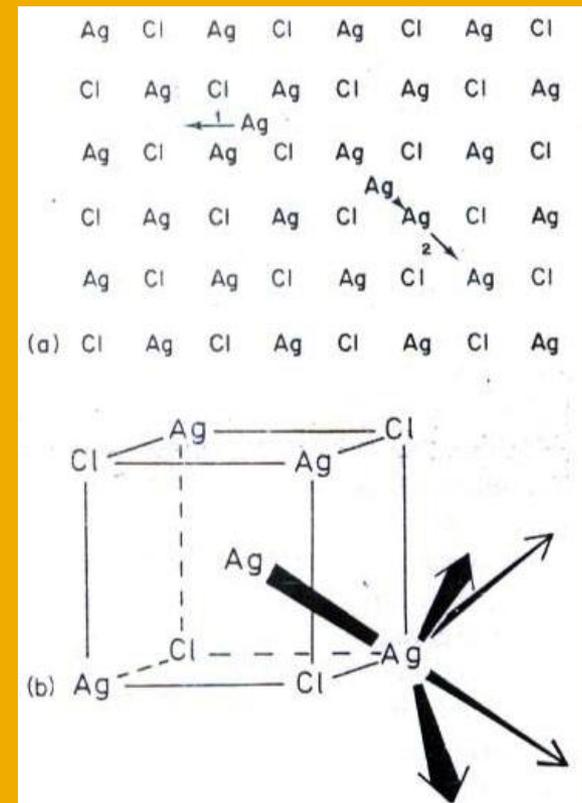
- $E_f/2$  adalah energi aktivasi untuk pembentukan satu mol lowongan kation, yakni setengah energi yang diperlukan untuk membentuk satu mol defek Schottky.
- Konduktivitas keseluruhan dalam daerah intrinsik adalah:

$$\sigma = N \times k \times e \mu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_f}{2RT}\right) \text{ atau } \sigma = A \exp\left(-\frac{E_m + E_f / 2}{RT}\right)$$

# Perak klorida

- Defek paling dominan dalam AgCl adalah defek Frenkel, yakni interstisial ion  $\text{Ag}^+$  yang diasosiasikan dengan lowongan ion  $\text{Ag}^+$ . Interstisial ion  $\text{Ag}^+$  lebih mobiel drpd lowongan  $\text{Ag}^+$ .
- Mekanisme migrasi interstisial  $\text{Ag}^+$  ditunjukkan pada gambar berikut

- Dalam mekanisme interstisial langsung (1): interstisial ion  $\text{Ag}^+$  loncat menuju situs interstisial kosong berdampingan.
- Dalam mekanisme tidak langsung atau interstisialisi (2) terjadi proses *knock-on*.
- Interstisial ion  $\text{Ag}^+$  menyebabkan satu dari empat tetangga  $\text{Ag}^+$  menggerakkan kembali situs normalnya ke dalam situs interstisial yang berdekatan dan situs kisi yang lowong dihuninya.



- Mekanisme interstisial langsung dan tidak langsung dapat dibedakan jika data difusi dan konduktivitas tersedia.
- Pada pengukuran difusi, kristal didoping dengan ion  $\text{Ag}^+$  radioaktif dan migrasinya dirunut. Dalam pengukuran konduktivitas, semua ion  $\text{Ag}^+$  berkontribusi. Hubungan antara koefisien difusi dan konduktivitas diungkapkan oleh Nernst-Einstein:

$$D = \frac{kT}{f n (Ze)^2} \sigma$$

- $(Ze)$  muatan ion-ion yang mobil dan  $n$  adalah konsentrasinya,  $f$  adalah faktor koprelasi (rasio Haven), nilainya bergantung pada mekanisme migrasi ion.
- Pada mekanisme 2, jarak perpindahan muatan lebih besar drpd jarak loncatan masing-masing ion  $\text{Ag}^+$ . Pada mekanisme 1, jarak loncatan sama dengan jarak migrasi muatan keseluruhan.

- Perbedaan antara mekanisme migrasi lowongan dalam NaCl dan mekanisme interstisialisi dalam AgCl sbb.
- Baik NaCl maupun AgCl memiliki struktur kristal garam yang sama.
- Dalam mekanisme lowongan, ion  $\text{Na}^+$  bergerak dari satu sudut ke sudut yang lain melalui situs interstisial pada pusat kubus.
- Dalam mekanisme interstisialisi, ion  $\text{Ag}^+$  bergerak secara efektif dari situs interstisi dalam pusat kubus yang satu ke situs dalam pusat kubus lain yang berdekatan melalui *knock on* ion  $\text{Ag}^+$  yang menempati pada satu situs sudut.

## Alkali tanah fluorida

- Golongan senyawa ini memiliki defek Frenkel dimana intersyisial ion  $\text{F}^-$  menghuni pusat kubus yang memiliki delapan ion-ion  $\text{F}^-$  pada sudut-sudutnya.
- Pengukuran konduktivitas menunjukkan bahwa lowongan anion lebih mobil drpd ion  $\text{F}^-$  interstisial. Kebalikan dengan AgCl.
- Konduktifitas pada suhu tinggi menjadi sangat besar.

# **ELEKTROLIT PADAT**

## **(Konduktor ionik dan konduktor super ionik)**

- ❑ Material spt NaCl atau MgO memiliki konduktifitas ion rendah, sebab walaupun dapat bervibrasi termal, tetapi tidak dapat keluar dari situs kisi.
- ❑ Dalam elektrolit padat, salah satu komponen struktur, kation atau anion, tidak terpati pada situs kisi tetapi bebas bergerak ke seluruh struktur kristal.
- ❑ Dalam kristal normal memiliki struktur beraturan tiga dimensi dan atom/ion tidak bergerak, tetapi dalam elektrolit padat tidak memiliki struktur beraturan dan atom/ion bergerak bebas.
- ❑ Elektrolit padatan biasanya stabil hanya pada suhu tinggi. Pada suhu rendah dapat terjadi transisi fasa membentuk polimorfis dengan konduktifitas ion rendah

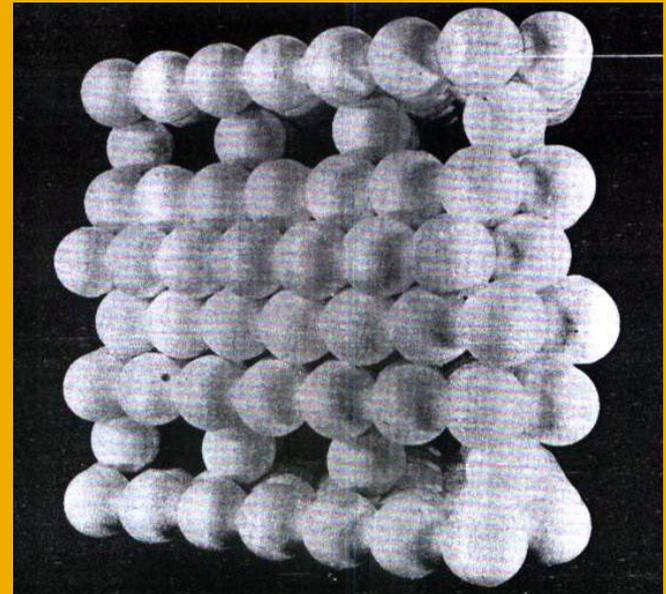
- Senyawa  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  dan AgI pada  $25^\circ\text{C}$  keduanya konduktor jelek, tetapi pada  $527^\circ\text{C}$  ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) dan  $146^\circ\text{C}$  (AgI) struktur kristal berubah membentuk polimorf,  $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$  dan  $\alpha\text{-AgI}$  dengan mobilitas ion-ion  $\text{Li}^+$  dan  $\text{Ag}^+$  ( $\sigma \sim 1 \text{ ohm/cm}$ ).
- Dengan pemanasan, konduktivitas meningkat secara drastis pada transisi fasa.
- Elektrolit padat terbentuk akibat peningkatan konsentrasi defek melalui pemanasan.



- Konduktifitas ion antara  $0,1 - 10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  adalah nilai maksimum yang dapat dicapai oleh material elektrolit padat. Nilai tsb diperoleh jika porsi terbesar ion bergerak setiap saat.
- Istilah konduktor ion cepat dan konduktor superionik dirujuk kepada material yang memiliki konduktifitas optimum spt di atas.
- Klasifikasi elektrolit padat sebagai intermedia antara padatan ionik dan liquid ionik didukung oleh data entropi relatif terhadap transisi polimorfis dan lelehannya.
- Pada kristal normal (NaCl), ketidakteraturan kation dan anion terjadi pada pelelehan dengan entropi/fusi  $24 \text{ J/mol.K}$
- Pada pelelehan AgI, hanya atom-atom iodin yang tidakberaturan. Hal ini sesuai dengan nilai entropi fusi,  $11,3 \text{ J/mol.K}$ .

## $\beta$ -Alumina

- $\beta$ -Alumina adalah nama untuk keluarga senyawa dengan rumus umum:  $M_2O.nX_2O_3$  dengan n bervariasi dari 5 – 11, M kation monovalen ( $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ti^+$ ,  $NH_4^+$ ), dan X adalah kation trivalen ( $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Senyawa yang dikenal seperti sodium  $\beta$ -Alumina ( $M = Na^+$ ,  $X = Al^{3+}$ ).
- Konduktivitas tinggi dari ion monovalen dalam  $\beta$ -Alumina akibat struktur kristal tidak biasa, membentuk lapisan terjejal ion oksida, dan setiap lapisan kelima memiliki  $\frac{3}{4}$  dari oksigen yang hilang.
- Ion-ion  $Na^+$  berada dalam lapisan defisiensi oksigen dan dapat bergerak sangat mudah sebab:
  - a. terdapat banyak situs yang memadai untuk dihuni ,
  - b. jejeri ion  $Na^+$  lebih kecil dari ion  $O^{2-}$ .



# PENGUKURAN KODUKTIVITAS

## Metoda DC

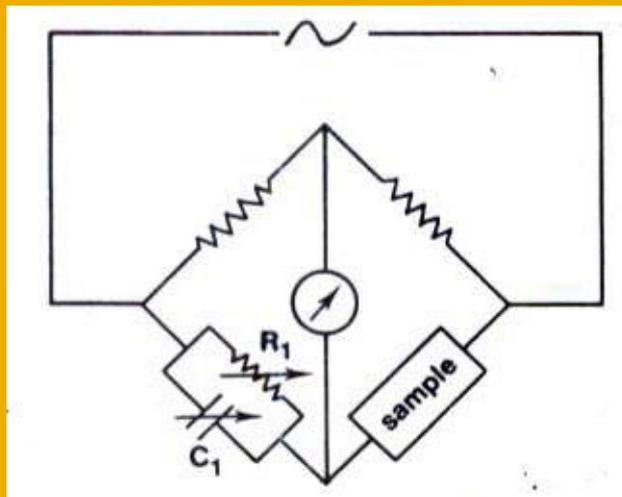
- Kesulitan pengukuran dengan konduktivitas DC adalah menentukan elektroda yang kompatibel dengan elektrolit padat dan tidak memberikan efek polarisasi pada antarmuka elektroda-elektrolit padat.
- Masalah antarmuka dalam pengukuran DC dapat ditangani dengan menggunakan elektroda *reversible*, yakni elektroda yang membolehkan konduksi baik melalui elektron maupun ion-ion mobil dalam elektrolit padat. Elektroda reversible tidak terjadi polarisasi, sebab ion Na<sup>+</sup> dapat melewati antarmuka dari elektroda ke elektrolit padat, atau sebaliknya.
- Natrium cair cocok sebagai elektroda reversible untuk β-Alumina karena terjadi reaksi:



Berlangsung pada antarmuka sodium/ β-Alumina .

## Metoda AC

- Pengukuran AC sering dibuat dengan jenis jembatan Wheatstone, dengan tahanan (R) dan kapasitansi (C) sampel disetarakan terhadap tahanan variabel,  $V_R$  dan kapasitor, C alat.



- Pada jembatan admitansi, komponen  $V_R$  dan C dipasang paralel. Pada jembatan impedansi, R dan C dipasang seri.

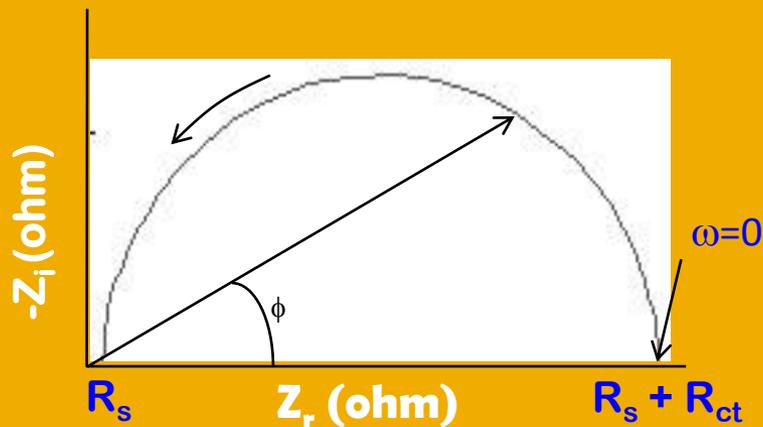
## **Metoda EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*)**

- ★ Suatu metoda untuk menganalisis respon dari elektroda sel elektrokimia terhadap sinyal potensial AC pada amplitudo rendah dengan rentang frekuensi sangat lebar
- ★ EIS digunakan untuk menentukan parameter kinetika elektrokimia berkaitan dengan komponen listrik seperti tahanan ( $R$ ), kapasitansi ( $C$ ), dan induktansi,  $L$ .
- ★ Tahanan listrik dalam EIS dinyatakan dengan impedansi ( $Z$ ). Impedansi adalah ukuran kemampuan suatu rangkaian listrik dalam menahan aliran arus listrik.
- ★ Dalam impedansi, sinyal potensial AC dan arus AC berada dalam fase berbeda, dan nilainya dipengaruhi oleh frekuensi.
- ★ Perilaku impedansi suatu elektroda dapat diungkapkan dalam aluran Nyquist, yang menyatakan aluran impedansi imajiner sebagai fungsi impedansi real dari  $\omega \rightarrow 0$  sampai  $\omega \rightarrow \infty$ .

- ▣ Pada  $\omega \rightarrow \infty$ , nilai  $Z_r = R_s$  (tahanan larutan). Pada  $\omega \rightarrow 0$ , nilai  $Z_r = R_s + R_{ct}$  dengan  $R_{ct}$  adalah tahanan transfer muatan.
- ▣ Aluran Nyquist membentuk setengah lingkaran dengan kenaikan frekuensi berlawanan arah jarum jam. Titik maksimum pada puncak setengah lingkaran sama dengan  $\omega_0$  yang harganya:

$$\omega_0 = \frac{1}{C R_{ct}}$$

- ▣ dengan  $C$  menyatakan kapasitor.



## **Parameter untuk pengukuran EIS**

- \* Nilai potensial DC adalah '*free*'**,
- \* Sinyal gelombang sinus dibangkitkan dari potensial AC dengan amplitudo 10 mV**
- \* Rentang frekuensi dari 5 MHz sampai 100 kHz.**
- \* Spektra impedansi disajikan dalam aluran Nyquist**