Serpong, 27 Oktober 2009

ISSN: 1411-1098

Pengaruh Temperatur dan Frekuensi Terhadap Konduktivitas Konduktor Padat $(KI)_x$ - $(Na_3PO4)_{1-x}$

Alfian, P. Purwanto, Safei Purnama

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang 15314

ABSTRAK

Pengaruh Temperatur dan Frekuensi Terhadap Konduktivitas Konduktor Padat $(KI)_x$ - $(Na_3PO_4)_{1-x}$. Elektrolit padat $(KI)_{0,5}$ - $(Na_3PO_4)_{0,5}$ telah dibuat menggunakan metode metalurgi serbuk yaitu dengan mencampurkan bahan KI dan Na_3PO_4 secara merata menggunakan media alkohol murni dan dipanaskan pada temperatur $100\,^{\circ}$ C selama 5 jam. Selanjutnya dikompaksi menggunakan cetakan pellet diameter 1,5 cm dengan tekanan $500\,$ kg/cm 2 . Struktur kristal dan konduktivitas ionik bahan tersebut dianalisis menggunakan difraksi sinar-x dan LCR meter. Hasil analisis difraksi sinar-x memperlihatkan adanya puncak-puncak difraksi dari KI dan Na_3PO_4 pada suhu $25-100^{\circ}$ C sedangkan pada suhu 125° C puncak-puncak KI dan Na_3PO_4 telah mengalami perubahan menjadi NaI dan Na_3PO_4 . Konduktivitas $(KI)_X(Na_3PO_4)_{1-X}$ pada frekuensi $0,1-100\,^{\circ}$ kHz dengan waktu pemanasan selama 1, 3 dan 5 jam didapatkan konduktivitas berkisar $1,298\,$ x 10^{-4} - $7,549\,$ x 10^{-2} S/cm dan energi aktivasi yang didapatkan berkisar $4,07\times10^{-2}$ $5,43\times10^{-2}$ eV, sehingga penambahan temperatur dan lamanya pemanasan akan meningkatkan konduktivitas bahan elektrolit padat KI dan Na_3PO_4 .

Kata Kunci: elektrolit padat, konduktivitas, energi aktivasi

ABSTRACT

The Influence of Temperature and Frequency in the Solid State Electrolyte Conductivity (KI)_x - (Na₃PO₄)_{1-x}. The solid state electrolyte (KI)_{0,5} - (Na₃PO₄)_{0,5} has been prepared by solid state reaction, by mixing of KI with Na₃PO₄ powders homogeneously using pure alcohol media and heated at the temperature 100 °C for 5 hours. Then the mixture was compacted by using pallet with diameter 1.5 cm and pressure 500 kg/cm². Crystal structure and ionic conductivity is analyzed using x-ray diffraction and LCR meters. The results of the x-ray diffraction show the existence of the diffraction peaks from KI and Na₃PO₄ at temperature range of 25 - 100°C while the temperature 125°C diffractions peaks of KI and Na₃PO₄ have changed to NaI and KPO₃. Conductivity (KI)_X(Na₃PO₄)_{1-X} at frequency between range of 0.1 to 100 kHz with heating time for 1, 3 and 5 hours obtained ranged between 1,298 x 10^{-4} - 7,549 x 10^{-2} S/cm and the activation energy was obtained between 4,07×10⁻²- 5,43×10⁻² eV. The increasing of temperature and duration of heating was will increase the conductivity of the solid electrolyte material of solid KI and Na₃PO₄.

Keywords: solid electrolyte material, conductivity, activation energy

1 Pendahuluan

Penelitian tentang struktur bahan konduktor padat sangat penting untuk memahami penyebab tingginya konduktivitas ionik bahan. Mekanisme perpindahan ion dalam kristal bahan konduktor padat menjadi hal yang sangat penting untuk diketahui dan ini semua sangat bergantung pada struktur bahan konduktor tersebut. Penelitian struktur ba-

han konduktor padat dilakukan dengan berbagai metode dan yang paling banyak dilakukan adalah penggunaan X-ray dan neutron. Tidak hanya penelitian dalam hal struktur, penelitian mengenai sifat-sifat listrik sifat termal dan sifat-sifat fisis lainnya juga sama pentingnya. Keti-dakteraturan posisi atom atau adanya cacat dalam struktur menyebabkan tersedianya posisi kosong pada tempat-tempat tertentu dalam kristal. Posisi yang kosong ini da-

pat diisi oleh atom lain di sekitarnya dan meninggalkan posisi kosong yang baru, demikian seterusnya sehingga ion dalam kristal tersebut dapat berpindah-pindah. Inilah yang berperan dalam tingginya konduktivitas ionik bahan konduktor padat [1].

Bila senyawa padatan tersebut telah melampaui titik lelehnya biasanya konduktivitasnya meningkat tajam. Jadi, untuk senyawa padatan ionik pada umumnya, konduktivitas yang tinggi hanya dicapai dalam kondisi telah terlampauinya titik leleh senyawa tersebut. Namun diantara padatan ionik ada beberapa senyawa yang mempunyai konduktivitas tinggi meskipun pada temperatur jauh di bawah titik lelehnya, senyawa-senyawa inilah yang dikenal sebagai bahan Konduktor Super Ionik atau dikenal dengan istilah elektrolit padat [2].

Untuk menentukan elektroda pada komponen *fuel cell* dikelompokkan sesuai dengan jenis elektrolitnya. Pada penelitian ini mengunakan bahan Na₃PO₄ karena bahan Na₃PO₄ telah diketahui memiliki mobilisasi ion yang baik dan mempunyai kemampuan untuk pertukaran ion dengan kation lain. Perbedaan kerapatan pada bahan Na₃PO₄ menyebabkan terjadinya mobilisasi ion sehingga Na₃PO₄ mempunyai konduktivitas ionik yang tinggi[3].

Konduktivitas dan sifat thermal elektrolit padat pada bahan (KI)_x(β -Al₂O₃)_{1-x}. (x = 0,3 dan 0,5) telah diteliti oleh P. Purwanto dkk [4] dengan nilai konduktivitas berkisar 5,16×10⁻⁵ S/cm - 3,72×10⁻⁴ S/cm dengan tegangan pada sample 1 volt, sedangkan sifat konduktivitas KI telah diketahui yaitu sekitar 1,298 x 10⁻⁴ S/cm dan Na₃PO₄ sekitar 1,252 x 10⁻⁶S/cm pada tegangan sampel yang diberikan V=1 volt.

Berdasarkan data-data penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, maka dilakukan penelitian dengan membuat suatu bahan campuran antara KI dan Na₃PO₄ dengan perbandingan fraksi mol x=0,5 karena penelitian yang dilakukan oleh P. Purwanto dkk memperlihatkan bahwa pada fraksi mol tersebut mempunyai karakteristik yang lebih baik dibandingkan pada fraksi mol x=0,3; x=0,7 dan x=0,9. Na₃PO₄ adalah bahan konduktor yang mempunyai struktur yang kuat dan stabil sedangkan KI adalah salah satu bahan yang kurang baik terhadap temperatur sehingga kedua bahan itu dicoba digabungkan. Hasil yang diharapkan dari penelitian ini adalah mendapatkan bahan elektrolit padat yang mempunyai sifat konduktivitas, sifat termal dan struktur kristal yang lebih baik dari sifat awal bahan.

2 Teori

Bahan konduktor superionik dikenal juga dengan istilah lain di kalangan ilmuwan sebagai elektrolit padat ataupun konduktor ion cepat. Bahan konduktor superionik tersebut merupakan bahan padatan yang mempunyai konduktivitas ionik yang tinggi pada temperatur yang jauh di bawah titik leleh dari bahan tersebut. Bahan superionik atau konduktor ion cepat itu memiliki konduktivitas yang tinggi sekitar 10^{-2} S/cm. Kebanyakan bahan konduktor padat seperti AgI, CuI dan Ag₂S dapat bersifat superionik pada temperatur tinggi atau dengan kata lain mengalami perubahan sifat dari bukan superionik ke superionik [5].

Konduktivitas listrik adalah ukuran dari kemampuan suatu bahan untuk menghantarkan arus listrik. Jika suatu beda potensial listrik ditempatkan ujung-ujung sebuah konduktor maka muatannya akan bergeraknya atau berpindah menghasilkan arus lisrik[6].

Penentuan nilai konduktivitas ionik (σ Siemens/cm²) dilakukan dengan mengukur nilai Konduktansi (G = Siemens) dan dimanfaatkan persamaan :

$$\sigma = GL/A \tag{1}$$

dengan $A=\pi(d/2)^2$. Dimana : σ adalah konduktivitas ionik dalam Siemens/cm²), Φ adalah diameter (d) dan L adalah tebal pelet (cm). Perhitungan konduktivitas (KI)_{0,5}(Na₃PO₄)_{0,5} menggunakan model W.K. Lee dkk [7] dengan persamaan konduktivitas :

$$\sigma = \sigma_0 f^s \tag{2}$$

dimana: σ adalah konduktivitas (S/cm), σ_0 konduktivitas pada saat f = 0 Hz dan s faktor eksponen (0<s<1) Persamaan (1) diubah ke bentuk logaritma menjadi :

$$log\sigma = log\sigma_0 + slogf. (3)$$

Energi Aktivasi (E_a) bahan KI dan Na₃PO₄dihitung dengan mempergunakan persamaan Arrhenius yaitu

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k.T) \tag{4}$$

dimana σ = konduktivitas, E_a= energi aktivasi, k= konstanta boltzman, dan T = temperatur (°K) [8]. Dengan membuat kurva antara $\log \sigma$ terhadap 1000/T (°K), diperoleh kemiringan garis yang merupakan energi aktivasi. Energi aktivasi dapat ditentukan dengan membuat kurva antara $\log \sigma$ terhadap 1000/T (°K) dengan rentang suhu yang telah disebutkan di atas.

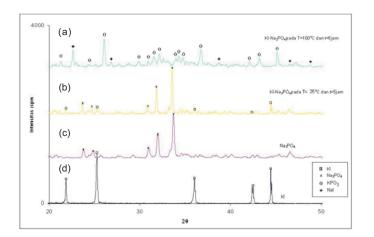
3 Metode Penelitian

Dalam penelitian ini terdapat empat jenis kegiatan yang dimulai dengan pembuatan konduktor padat (KI)_{0,5}(Na3PO4)_{0,5} dengan metode metalurgi serbuk yaitu dengan mencampurkan serbuk KI dengan Na₃PO₄ secara merata menggunakan media alkohol murni, dikeringkan pada suhu 100 °C selama 5 jam, setelah itu dilakukan kompaksi dengan menggunakan cetakan pelet dengan diameter 1,5 cm dan besar tekanan 500 kg/cm³.

Selanjutnya mengetahui perubahan fasa maka dilakukan identifikasi fasa pelet yang terbentuk menggunakan alat Difraktometer sinar-X merk Phillips PW1817 dengan arus 20 mA dan tegangan 40 kV pada rentang sudut 2θ dari 20 sampai 50 derajat. Hasil dari analisa difractometer sinar-X diidentifikasikan dengan cara membandingkan pola hasil pengukuran dengan pola difraksi pada *database* JCPDS untuk bahan KI (JCPDS 04.0471) dan Na₃PO₄ (JCPDS 33-1272).

Untuk mengetahui konduktivitas komposit (KI)_{0,5}-(Na₃PO₄)_{0,5} menggunakan alat LCR-meter merk Hioky pada frekuensi 0,1 -100 kHz. Pengukuran dilakukan pada temperatur 25, 50, 75, 100 dan 125°C dengan waktu pemanasan 1, 3 dan 5 jam. Dengan mendapatkan nilai konduktivitas σ pada rentang temperatur dan waktu pemanasan yang telah ditentukan selanjutnya kita dapat menentukan energi aktivasi (E_a) pada frekuensi 0,1; 100; 1000 dan 100000 Hz.

4 Hasil dan Pembahasan



Gambar 1: Pola difraksi sinar-x yang muncul dari campuran $(KI)_{0,5}(Na_3PO_4)_{0,5}$, (a) KI, (b) Na_3PO_4 , (c) $(KI)_{0,5}-(Na_3PO_4)_{0,5}$; T=25°C (d) NaI dan KPO_3 ; T=100°C

Pola difraksi sinar-x bahan elektrolit padat (KI)_{0,5}- $(Na_3PO_4)_{0.5}$ ditunjukkan pada Gambar 1 pada sudut $2\theta =$

20-50 derajat. Hasil analisa KI dan Na₃PO₄ dengan membandingkan data pola difraksi dengan database JCPDS ditampilkan pada Tabel (1).

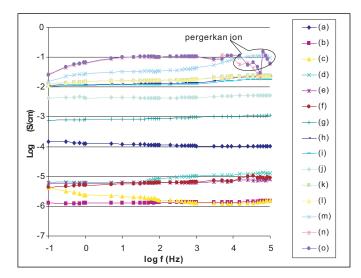
Tabel 1. Pola difraksi dengan database JCPDS.

KI				Na₃PO₄			
JCPDF 04.0471		HasilXRD		JCPDS 33-1272		HasiIXRD	
20	Int-f		FWHM	20	Int-f	2θ	FWHM
21,764	42	21,8524	0,004768			23,7821	0,025475
				24,87	60	24,8056	0,037695
25,207	100	25,2393	0,007633				
				32,56	20	31,9661	0,021268
				34,74	100	33,6946	0,014331
35,92	70	36,0079	0,006699				
42,380		42,4377	0,019076	·			
44,392		44,415	0,000931				

Pada Gambar 1c terlihat bahwa bahan komposit (KI)_{0.5}(Na₃PO₄)_{0.5} pada temperatur 25 °C tidak mengalami perubahan fasa namun setelah dipanaskan pada suhu 100 °C Gambar 1d, komposit tersebut telah bereaksi yang diduga kuat menjadi NaI (JCSPDF 06.0302) dan KPO₃(JCSPDF 43.0099). Perubahan fasa ini disebabkan unsur Iodida merupakan unsur yang cukup reaktif sedangkan unsur Natrium memiliki energi ionisasi yang cukup besar dibandingkan dengan unsur Kalium dimana keduaduanya merupakan unsur alkali sehingga unsur Iodida ini mudah sekali berikatan dengan unsur Natrium untuk membentuk senyawa Natrium Iodida. Dan pada akhirnya Kalium yang telah ditinggalkan akan berikatan dengan Pospat membentuk KPO₃. Data acuan dasar yang dipakai untuk mengetahui pola-pola yang terdapat yang terdapat pada KI dan Na₃PO₄ terlihat seperti pada Tabel 1.

Pengukuran konduktivitas dilakukan pada sampel KI dan Na₃PO₄ pada waktu pendeposisian 1, 3 dan 5 jam sebagai fungsi dari frekuensi 0,1 Hz – 100 kHz dengan tegangan 1 volt pada suhu 25, 50, 75, 100, dan 125°C. Dari hasil pengukuran tersebut dimasukkan dalam persamaan 1 lalu dibuat kurva frekuensi vs konduktivitas sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.

Dari Gambar 2 menunjukkan konduktivitas KI, Na_3PO_4 dan $(KI)_{0,5}$ - $(Na_3PO_4)_{0,5}$ pada temperatur tertentu, selanjutnya untuk menganalisis konduktivitas elektrolit padat $(KI)_{0,5}$ - $(Na_3PO_4)_{0,5}$ menggunakan persamaan 2, dan 3. Hasil perhitungan konduktivitas elektrolit padat $(KI)_{0,5}$ - $(Na_3PO_4)_{0,5}$ ditunjukkan pada tabel 2.



Gambar 2: Kurva konduktivitas (KI) $_{0,5}$ -(Na $_3$ PO $_4$) $_{0,5}$ pada suhu 25°C - 125°C. (a) = KI; T=25°C (i) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=75°C; t=5 jam, (b) = Na $_3$ PO $_4$; T=25°C, (c) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=25°C, (d) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=50°C; t=1 jam, (e) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=50°C; t=3 jam, (g) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=75°C; t=1 jam, (h) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=75°C; t=3 jam, (i) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=75°C; t=5 jam, (j) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=100°C; t=1 jam, (k) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=100°C; t=3 jam, (l) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=100°C; t=1 jam, (n) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=125°C; t=1 jam, (n) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=125°C; t=1 jam, (o) = KI-Na $_3$ PO $_4$; T=125°C; t=1 jam, (n)

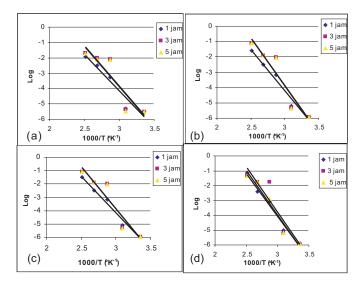
Tabel 2. Nilai konduktivitas KI-Na₃PO₄pada temperatur 25°C sampai 125°C.

Nama Dahan	Suhu	Waktu	Konduktivitas
Nama Bahan	(°C)	(jam)	(S/cm)
KI	25	0	$1,298 \times 10^{-4}$
Na ₃ PO ₄	25	0	$1,259 \times 10^{-6}$
KI-Na ₃ PO ₄	25	0	$6,759 \times 10^{-6}$
KI-Na ₃ PO ₄	50	1	$6,172 \times 10^{-6}$
KI-Na ₃ PO ₄	50	3	$5,798 \times 10^{-6}$
KI-Na ₃ PO ₄	50	5	$4,853 \times 10^{-6}$
KI-Na ₃ PO ₄	75	1	$7,929 \times 10^{-4}$
KI-Na ₃ PO ₄	75	3	$1,089 \times 10^{-2}$
KI-Na ₃ PO ₄	75	5	$1,054 \times 10^{-2}$
KI-Na ₃ PO ₄	100	1	$4,222 \times 10^{-3}$
KI-Na ₃ PO ₄	100	3	$1,383 \times 10^{-2}$
KI-Na ₃ PO ₄	100	5	$1,433 \times 10^{-2}$
KI-Na ₃ PO ₄	125	1	$2,193 \times 10^{-3}$
KI-Na ₃ PO ₄	125	3	$7,621 \times 10^{-2}$
KI-Na ₃ PO ₄	125	5	$7,549 \times 10^{-2}$

Gambar 2 kurva konduktivitas elektrolit padat $(KI)_{0,5}$ - $(Na_3PO_4)_{0,5}$ menunjukkan bahwa kurva konduktivitas mendekati linier terhadap frekuensi hal ini menunjukkan konduktivitas elektrolit padat $(KI)_{0,5}$ - $(Na_3PO_4)_{0,5}$ tersebut tidak tergantung pada frekuensi. Dan seiring dengan kenaikan

temperaturkonduktivitas elektrolit menjadi naik. Pada temperatur 125 °C dengan lama pemanasan 3 dan 5 jam pada frekuensi 9 kHz sampai 100 kHz konduktivitas menjadi tidak stabil hal ini menunjukan pada suhu diatas 125 °C dan lama pemanasan lebih dari 3 jam dan frekuensi lebih dari 9 kHz terjadi pergerakan ion yang lebih cepat dari yang sebelumnya. Dan sifat konduktor ionik mulai terjadi pada temperatur 75°C dengan lama pemanasan diatas 3 jam seperti pada Tabel 2.

Kurva Arrhenius bahan komposit (KI)_{0,5}-(Na₃PO₄)_{0,5}ditunjukkan pada Gambar 3a, 3b, 3c dan 3d. Perhitungan energi aktivasi dilakukan dalam rentang temperatur 25 - 125 °C dengan lama pemanasan 1, 3 dan 5 jam. Pada Gambar 3a, 3b, 3c dan 3d menunjukkan kurva Arrhenius dengan kemiringan negatif pada waktu pemanasan 1, 3 dan 5 jam yang berarti energi aktivasinya bernilai positif yang diikuti penurunan konduktivitas walaupun sangat kecil. Dengan menggunakan persamaan 3 maka energi aktivasi dapat ditentukan seperti pada Tabel 3.



Gambar 3: Kurva Arrhenius $(KI)_{0,5}$ - $(Na_3PO_4)_{0,5}$ pada frekuensi 0,1, 100, 1 kHz dan 100 kHz. (a) Pada frekuensi 0,1 Hz(c) Pada frekuensi 1000 Hz, (b) Pada frekuensi 100 Hz(d) Pada frekuensi 100 kHz

Dari Tabel 3, energi aktivasi menunjukkan komposit(KI)_{0,5}-(Na₃PO₄)_{0,5} memiliki energi aktivasi yang tidak terlalu berbeda pada setiap frekuensi sehingga gerakan ion relatif stabil terhadap frekuensi, hal ini dapat diperlihatkan dari kurva konduktivitas pada Gambar 2 yang berbeda temperatur. Pada temperatur 125 °C terlihat pada Ea₁ menuju ke Ea₂ pada lama pemanasan 3 dan 5 jam menunjukkan kenaikan energi aktivasi dan pada Ea₂ menuju Ea₃ menunjukkan penurunan energi aktivasi, sehingga pergerakan ion lebih cepat dari sebelumya.

Tabel 3. Energi aktivasi pada frekuensi 0,1; 100; 1000 dan 100 kHz.

Frekuensi (Hz)	Ea ₁ (eV) Pada t=1jam	Ea ₂ (eV) Pada t=3 jam	Ea ₃ (eV) Pada t=5jam
0,1	$4,07 \times 10^{-2}$	$4,54 \times 10^{-2}$	$4,53 \times 10^{-2}$
100	$4,65 \times 10^{-2}$	$5,39 \times 10^{-2}$	$5,40 \times 10^{-2}$
1000	$4,72\times10^{-2}$	$5,43 \times 10^{-2}$	$5,42 \times 10^{-2}$
100000	$4,98 \times 10^{-2}$	$5,27 \times 10^{-2}$	$5,18\times10^{-2}$

5 Kesimpulan

Pada suhu 25°C fasa yang muncul adalah KI dan Na₃PO₄ sedangkan pada suhu 100°C telah mengalami perubahan fasa diduga kuat puncak-puncak yang muncul adalah fasa dari NaI dan KPO₃. Konduktivitas pada sample KI dan Na₃PO₄ pada frekuensi 0,1 sampai 100 kHz didapati nilai konduktivitas berkisar 1,298 x 10^{-4} - 7,549 x 10^{-2} S/cm. Konduktivitas tidak berpengaruh terhadap frekuensi dan konduktivitas akan naik seiring dengan bertambahnya temperatur dan lamanya pemanasan sampai pada temperatur 125°C. Pada temperatur 125oC dengan lama pemanasan tiga dan lima jam, frekuensi 9 kHz sampai 100 kHz mengalami pergerakan ion yang lebih cepat dari sebelumnya. Energi aktivasi yang didapatkan berkisar 4.07×10^{-2} - 5.43×10^{-2} eV, sehingga penambahan suhu dan lamanya pemanasan akan meningkatkan konduktivitas bahan elektrolit padat KI dan Na₃PO₄.

Daftar Pustaka

- [1] http://netsains.com/2007/07/konduktor-superionik-teknologi-di-balik-baterai-isi-ulang/, 27 April 2009.
- [2] http://www.energi.lipi.go.id/utama.cgi?artikel& 1111717044&6, 27 April 2009
- [3] CHANDRA, Superionic Solid, Principle and Applications, North Holland Publish, Co, Amsterdam, 1981.
- [4] P. PURWANTO, SAFEI PURNAMA, E. KARTINI. 2004. Konduktivitas dan sifat thermal elektrolit padat pada bahan $(KI)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ (x = 0,3 dan 0,5), Jurnal Sains Materi Indonesia, vol.5, No.2, 14-18.
- [5] MANAS CANDRA, Science of Engineering Matrials, Vol 3, Indian Institute Of Science Bangalore, 1979.
- [6] E. KARTINI and M.F. COLLINS, Physical B.213, (2000), 276-278.
- [7] W. K .LEE, J.F LIU and A. S NOWICK, Physc.Rev.Lett.67.No.12,(1991),1959.
- [8] L. VAN VLACK, Ilmu dan Teknologi Bahan, Alih bahasa Sriati Djaprie, Erlangga, Jakarta, 1989.