

## Penentuan Resistivitas Tak-Terkompensasi Cairan Ion Berbasis Imidazol dengan Metode EIS: Pengaruh Panjang Alkil dan Perbedaan Anion

Aep Patah<sup>1\*</sup>, Yulia Rachmawati<sup>1</sup>, Riyadini Utari<sup>1</sup>, Achmad Rochliadi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kelompok Keilmuan Kimia Fisik dan Anorganik, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat, Indonesia

Corresponding author:  
Aep Patah  
aep@chem.itb.ac.id

Received: July 2020  
Accepted: August 2020  
Published: September 2020

©Aep Patah et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

### Abstract

Ionic liquids have interesting properties because they have several advantages compared to conventional organic solvents, such as high thermal stability, high viscosity, good solvent properties, non-flammable, and non-volatile. In electrochemistry, ionic liquids can be used as solvents without the addition of electrolytes. However, ionic liquids still have resistivity properties (uncompensated resistance), thus ohmic drop measurements are needed for a potential correction. Imidazole-based ionic liquids, which are known for their high conductivity and commonly used as a solvent, have been measured of their resistivity as a function of temperature, and type of their cations/anions. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) method was chosen to measure the resistivity of ionic liquids and Bode plot was generated for the analysis of the results. The measured resistivities of ionic liquids are in the range of 420 to 1500 ohm. It is concluded that the resistivity of the imidazole-based ionic liquid is influenced by the size of their constituent ions, the viscosity, and the resistance is decreased with increasing temperature.

**Keywords:** *ionic liquids, uncompensated resistance, EIS, imidazole, bode plot*

### Pendahuluan

Studi sifat elektrokimia cairan ion telah berkembang, baik itu dalam tataran teori maupun eksperimen. Sifat cairan ion yang tidak mudah menguap, memiliki kestabilan termal yang tinggi, dapat menghantarkan arus, dan memiliki rentang potensial elektrokimia yang lebar menjadikannya banyak diminati dalam aplikasinya terutama pada bidang elektrodposisi, DSSC, baterai, dan sebagai pelarut pada sintesis senyawa organik<sup>[1]</sup>. Cairan ion berbasis imidazol dikenal sebagai elektrolit alternatif karena konduktivitas ioniknya relatif tinggi, volatilitas yang dapat diabaikan, stabil secara elektrokimia, ketahanan tinggi terhadap oksidasi, dan viskositas yang dapat

dikendalikan<sup>[2]</sup>. Dalam aplikasinya sebagai pelarut, cairan ion ini banyak dimanfaatkan dan dapat menggantikan pelarut organik konvensional. Pemakaian cairan ion sebagai pelarut tidak memerlukan penambahan garam elektrolit seperti yang biasa ditambahkan pada pelarut organik konvensional. Namun, di sisi lain cairan ion juga memiliki resistivitas yang relatif besar dan sifatnya yang viskos. Nilai resistivitas ini berbeda untuk tiap jenis cairan ion dan pada aplikasinya perlu diketahui secara tepat besar nilainya, dimana data mengenai ini masih sangat jarang.

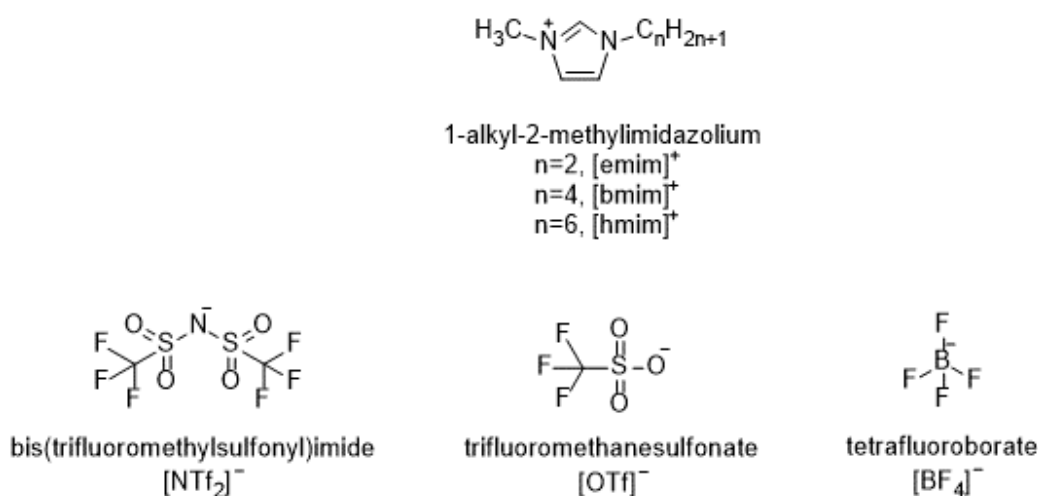
Pada pengukuran elektrokimia, nilai resistivitas yang berasal dari semua permukaan ekuipotensial, termasuk elektrolit, pelarut,

permukaan elektroda kerja dan elektroda referensi disebut sebagai resistivitas tak-terkompensasi ( $R_u$ ). Resistivitas tak-terkompensasi dapat menyebabkan kesalahan atau *error* yang signifikan dalam pengukuran potensial sel. Pada arus anodik, potensial akan terukur menjadi lebih positif sementara potensial terukur pada arus katodik menjadi lebih negatif daripada potensial sebenarnya. Penyimpangan potensial akibat adanya resistivitas tak-terkompensasi dinamakan *iR-drop* atau *ohmic-drop*. Dalam sistem bioelektrokimia<sup>[3]</sup>, penurunan potensial hingga 200 mV dapat terjadi akibat penyimpangan potensial yang terukur dari potensial aktualnya. Selain itu, *iR-drop* dapat menyebabkan penyimpangan signifikan pada arus kinetika ( $I_{kin}$ ) yang digunakan sebagai indikator aktivitas katalis dalam reaksi reduksi oksigen<sup>[4]</sup>, dan kesalahan pada penentuan kemiringan Tafel sehingga menghasilkan informasi mekanisme katalitik yang ambigu<sup>[5]</sup>. Oleh karena itu, koreksi *iR-drop* menjadi sangat penting untuk memberikan nilai potensial dan arus yang akurat dari sistem elektrokimia. Koreksi *iR-drop* dapat dilakukan apabila nilai  $R_u$  diketahui.

Pada perkembangannya, *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) adalah metode akurat untuk mengukur nilai resistivitas tak-

terkompensasi ( $R_u$ ) dari pelarut termasuk cairan ion<sup>[6,7]</sup>. Sampel diuji dengan menerapkan tegangan atau arus sinusoidal pada rentang frekuensi yang tertentu ( $f$ ) untuk menghasilkan fungsi impedansi bernilai kompleks,  $Z(f)$ . Impedansi ( $Z$ ), diukur dalam satuan ohm, adalah kemampuan sirkuit untuk menahan aliran elektron melalui sirkuit ketika interferensi listrik periodik diterapkan. Impedansi yang dihitung untuk analisis data dapat ditampilkan dalam plot Bode.

Pada penelitian ini, nilai  $R_u$  untuk lima jenis cairan ion berbasis imidazol diukur dengan menggunakan metode EIS dan dicoba diuraikan pengaruh sifat fisik cairan ion seperti viskositas dan konduktivitas terhadap nilai  $R_u$  tersebut. Selain itu, dicoba dikorelasikan hubungan antara panjang alkil pada spesi kation dan perbedaan spesi anion terhadap nilai  $R_u$ . Perbedaan panjang alkil pada spesi kation, yaitu [emim]<sup>+</sup>, [bmim]<sup>+</sup>, dan [hmim]<sup>+</sup> yang semakin panjang diproyeksikan akan memberikan nilai resistivitas yang semakin besar karena terkait dengan kepolarannya yang menurun. Demikian pula dengan spesi anion, perbedaan keruahan struktur dan ukurannya akan dapat mempengaruhi nilai  $R_u$ . Struktur kimia dari kation dan anion penyusun kelima cairan ion ditampilkan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Struktur kimia kation dan anion penyusun cairan ion yang dipelajari.

## Metodologi Penelitian

### Bahan kimia

Lima jenis cairan ion berbasis imidazol diperoleh dari Sigma-Aldrich dan digunakan dalam percobaan tanpa pemurnian lebih lanjut. Kelima jenis cairan ion tersebut adalah 1-etil-3-metilimidazol bis (trifluorometilsulfonil) imida ([emim][NTf<sub>2</sub>]), 1-butyl-3-metilimidazol bis (trifluorometil sulfonil imida [bmim][NTf<sub>2</sub>]), 1-heksil-3-metilimidazol bis (trifluorometilsulfonil) imida ([hmim][NTf<sub>2</sub>]), 1-butyl-3-metilimidazol trifluorometansulfonat ([bmim][OTf]), dan 1-butyl-3-metilimidazol tetrafluoroborat ([bmim][BF<sub>4</sub>]). Gas nitrogen (N<sub>2</sub>) UHP digunakan untuk proses pembilasan sel elektrokimia dan *purging* selama pengukuran.

### Peralatan

Pengukuran nilai  $R_u$  cairan ion dilakukan menggunakan Potensiostat merek Gamry tipe Ref3000 yang dilengkapi dengan sel sistem tiga elektroda. *Glassy carbon* (GC) dipakai sebagai elektroda kerja, lembaran logam Pt sebagai elektroda lawan dan kawat logam W/WO<sub>3</sub> berperan sebagai elektroda referensi. Variasi suhu selama pengukuran dikendalikan oleh Haake Termostat Tipe G dengan akurasi  $\pm 1$  K. Data lebih lanjut diproses menggunakan perangkat lunak Origin 2017.

### Pengukuran

Pada penelitian ini dilakukan pengukuran nilai  $R_u$  dari lima jenis cairan ion pada berbagai temperatur, sedangkan pengukuran nilai viskositas masing-masing cairan ion tidak dilakukan. Nilai viskositas yang digunakan pada penelitian ini merupakan hasil penelitian

sebelumnya dimana cairan ion yang digunakan berasal dari *batch* yang sama. Untuk pengukuran nilai  $R_u$ , masing-masing dari lima cairan ion berbasis imidazol dipipet sebanyak 400  $\mu$ L ke dalam sel elektrokimia berbahan Teflon. Sel elektrokimia selalu dibilas di bawah aliran nitrogen dan dilakukan *purging* selama pengukuran. Nilai impedansi disimpan sebagai fungsi frekuensi pada rentang 1-400000 Hz yang diukur pada berbagai temperatur mulai 298 sampai 333 K. Sebelum pengukuran nilai  $R_u$ , instrumen potensiostat dikalibrasi dengan mengikuti skema sirkuit listrik *Randles*. Gambar 2 memperlihatkan skematik sirkuit listrik ekuivalen berdasarkan model *Randles* tanpa menghadirkan spesi Warburg ( $Z_w$ ). Spesi Warburg hadir ketika pengukuran elektrokimia melibatkan proses difusi atau transfer massa yang cukup dominan. Dalam penelitian ini, spesi  $Z_w$  dianggap diabaikan dan tidak termasuk dalam kajian penelitian.

## Hasil dan Diskusi

Tahap awal pengukuran resistivitas tak-terkompensasi ( $R_u$ ) cairan ion adalah dengan melakukan kalibrasi instrumen ukur potensiostat Gamry tipe Ref3000. Proses kalibrasi adalah proses penting untuk memastikan bahwa instrumen ukur bekerja dengan baik dan datanya dapat divalidasi. Proses kalibrasi mengikuti skema sirkuit listrik *Randles* yang menyatakan hubungan antara resistivitas larutan yang diukur dengan nilai kapasitansi akibat terbentuknya lapisan rangkap listrik pada area sekitar elektroda dan resistivitas yang mengiringi proses transfer elektron antara spesi aktif redoks dalam larutan dengan permukaan elektroda<sup>[8]</sup>.



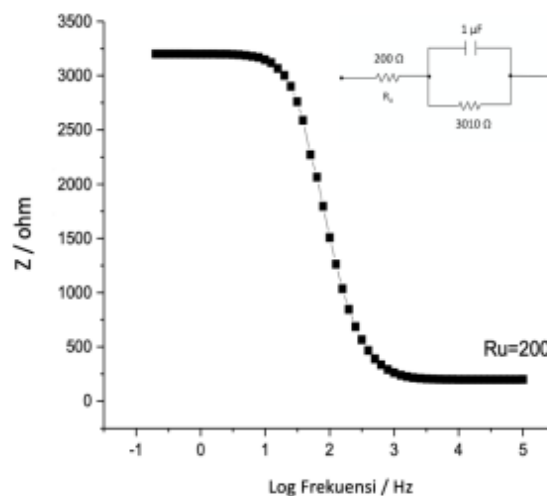
**Gambar 2.** Skema sirkuit listrik ekuivalen yang digunakan dalam pengukuran  $R_u$ .  $R_u$  adalah resistivitas cairan ion,  $C_{dl}$  adalah kapasitansi lapis rangkap listrik,  $R_{ct}$  adalah resistivitas transfer elektron.

Berdasarkan skema sirkuit listrik tersebut, model sirkuit elektronik dirangkai dengan menempatkan komponen elektronika seperti resistor dan kapasitor dengan nilai tertentu seperti ditampilkan pada Gambar 3. Pada model sirkuit tersebut dilakukan pengukuran impedansi ( $Z$ ) pada rentang frekuensi ( $f$ ) 1–400000 Hz. Data hasil pengukuran berdasarkan plot Bode memperlihatkan nilai  $R_u$  sekitar 200-ohm yang mana nilainya sama dengan nilai resistivitas dari resistor yang dipakai pada model sirkuit elektronik. Dari pengukuran ini dapat dipastikan bahwa instrumen Potensiostat Gamry bekerja dengan baik dan datanya dapat diandalkan.

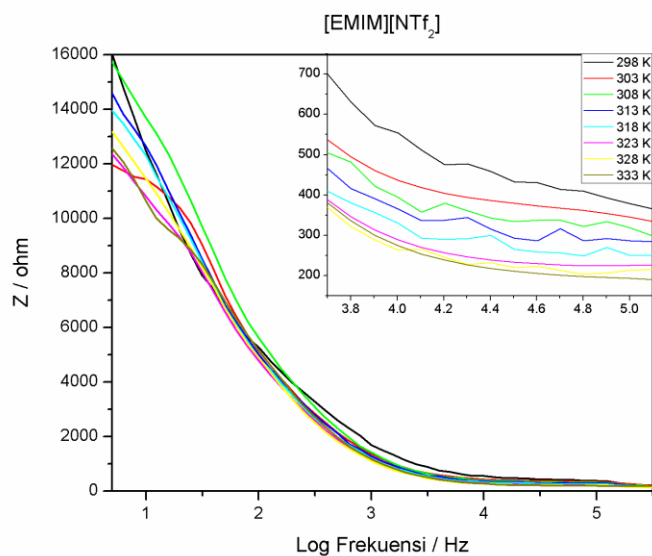
Plot Bode hasil pengukuran cairan ion tipe [emim][NTf<sub>2</sub>] ditampilkan pada Gambar 4. Pola kurva yang mirip seperti plot Bode kalibrasi terlihat terutama pada rentang frekuensi tinggi yang dipakai dalam penentuan nilai  $R_u$ . Pola dari plot Bode untuk cairan ion lainnya relatif sama dengan pola cairan ion tipe [emim][NTf<sub>2</sub>]. Nilai  $R_u$  sekitar 420-ohm didapatkan untuk [emim][NTf<sub>2</sub>] yang diukur pada temperatur 298 K dan nilainya turun seiring naiknya temperatur. Data lengkap pengukuran nilai  $R_u$  untuk tiap jenis cairan ion dan temperatur yang dipakai disajikan pada Tabel 1. Secara umum, nilai  $R_u$  untuk tiap jenis cairan ion akan menurun seiring naiknya temperatur. Hal ini

berkaitan dengan kinetika molekul/ion yang makin cepat pada temperatur tinggi. Temperatur tinggi dapat menyebabkan interaksi antar ion pada cairan ion semakin intens dan pergerakannya semakin cepat. Dampaknya adalah karakter ionik dari cairan ion semakin kuat sehingga nilai konduktifitas cairan ion meningkat. Semakin besarnya nilai konduktifitas cairan ion, artinya nilai tahanan ( $R_u$ ) menjadi semakin kecil.

Pada temperatur 298 K, tiap cairan ion memiliki nilai  $R_u$  yang berbeda. Nilai  $R_u$  paling rendah dimiliki [emim][NTf<sub>2</sub>] dan yang paling tinggi adalah [hmim][NTf<sub>2</sub>]. Perbedaan nilai  $R_u$  ini berkaitan dengan karakter dari masing-masing cairan ion, dimana spesi penyusun tiap cairan ion berbeda. Panjang rantai alkil pada sisi kation, seperti [emim], [bmim], dan [hmim] memiliki peran besar terhadap konduktifitas cairan ion secara keseluruhan. Semakin panjang rantai alkil kation maka semakin turun karakter ionik dari kation tersebut. Makin panjangnya rantai alkil maka kepolaran kation tersebut makin turun. Pada akhirnya, karakter ionik spesi kation dari cairan ion dapat diurutkan sebagai berikut [emim]<sup>+</sup> > [bmim]<sup>+</sup> > [hmim]<sup>+</sup>. Spesi anion dari cairan ion juga secara umum mempengaruhi konduktifitas cairan ion, namun tidak signifikan dibanding spesi kation.



**Gambar 3.** Plot Bode hasil pengukuran model sirkuit elektronik berdasarkan model Randless.



**Gambar 4.** Profil plot Bode cairan ion [emim][NTf<sub>2</sub>] yang diukur pada rentang frekuensi 1-400000 Hz dengan kondisi temperatur tertentu.

**Tabel 1.** Nilai R<sub>u</sub> cairan ion terukur pada berbagai temperatur

R / Ω					
T / K (η / cP)	[emim][NTf <sub>2</sub> ] (33)	[bmim][NTf <sub>2</sub> ] (51)	[hmim][NTf <sub>2</sub> ] (72)	[bmim][OTf] (90)	[bmim][BF <sub>4</sub> ] (106)
298	421	821	1503	1006	874
303	381	778	1385	816	733
308	352	676	1129	709	632
313	317	541	950	626	535
318	286	433	806	549	484
323	231	408	639	466	382
328	193	360	524	382	333
333	158	333	406	305	252

keterangan : η adalah viskositas dengan satuan centipoise (cP)<sup>[9]</sup>

Astrid dkk. melaporkan bahwa konduktifitas cairan ion dipengaruhi juga oleh viskositas atau nilai kekentalannya<sup>[10]</sup>. Nilai viskositas tiap cairan ion yang diukur pada temperatur sama dapat bervariasi dan sangat ditentukan oleh spesi ion penyusunnya. Pada 298 K, nilai viskositas cairan ion [emim][NTf<sub>2</sub>], [bmim][NTf<sub>2</sub>], [hmim][NTf<sub>2</sub>], [bmim][OTf], dan [bmim][BF<sub>4</sub>] berturut-turut adalah 33, 51, 72, 90, dan 106 cP<sup>[9]</sup>. Secara umum, semakin panjang

rantai alkil kation maka semakin kental cairan ion tersebut. Lebih lanjut, perbedaan nilai viskositas ini tentunya dapat didasarkan pada ukuran relatif dari ion-ionnya. Semakin besar ukuran ion atau jari-jari ion, maka pergerakan ion-ion tersebut juga semakin lambat dan interaksi ionik yang terbentuk antara kation-anion terdekat lebih bersifat permanen yang mengakibatkan struktur cairan ion secara keseluruhan menjadi lebih rigid.

**Tabel 2.** Radius ionik estimasi dari cairan ion<sup>[11]</sup>

Kation	Radius / nm	Anion	Radius / nm
[emim] <sup>+</sup>	0.334	[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	0.381
[bmim] <sup>+</sup>	0.360	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	0.259
[hmim] <sup>+</sup>	0.387	[OTf] <sup>-</sup>	0.315

Tabel 2 menyajikan nilai estimasi radius ionik dari masing-masing ion penyusun cairan ion berdasarkan pendekatan berbasis volume bola yang dihitung oleh Slattery dkk<sup>[11]</sup>. Sifat fisik dari cairan ion ini sangat penting untuk menjelaskan interaksi coulomb antara ion. Diduga bahwa kenaikan nilai viskositas cairan ion seri [NTf<sub>2</sub>] berkorelasi kuat dengan naiknya friksi antar ion akibat makin besarnya ukuran kation, yaitu dari 0.334 nm ke 0.387 nm. Secara umum, perbedaan ukuran anion juga turut mempengaruhi, namun tidak sedominan perbedaan ukuran kation. Cairan ion [bmim][BF<sub>4</sub>] memiliki viskositas paling tinggi, namun nilai R<sub>u</sub>-nya lebih kecil dibanding [bmim][OTf] atau [bmim][NTf<sub>2</sub>]. Hal ini dapat dijelaskan dari karakter interaksi coulombnya. Anion [BF<sub>4</sub>] memiliki radius ionik paling kecil dibanding anion lain, yaitu 0.259 nm. Makin kecilnya radius ionik menyebabkan rapat muatan (muatan ion dibagi oleh ukuran ion) menjadi sangat besar. Besarnya nilai rapat muatan suatu ion akan menyebabkan interaksi coulomb antara anion dan kation menjadi semakin kuat dan secara keseluruhan menghasilkan struktur cairan ion yang lebih rigid<sup>[12]</sup>. Rigidnya struktur suatu cairan ion maka semakin viskos atau kental cairan ion tersebut.

Lebih lanjut, interaksi coulomb antara ion-ion penyusun cairan ion merupakan akumulasi dari sifat fisik yang dimiliki oleh ion-ion tersebut, yaitu jari-jari ion, sifat kepolaran, keruahan struktur ion, dan muatan ion. Hasil dari akumulasi ini menghasilkan sifat viskositas dan konduktifitas berbeda untuk tiap cairan ion, dimana baik viskositas maupun konduktifitas cairan ion akan sangat dipengaruhi oleh temperatur. Oleh karena itu,

nilai resistivitas tak-terkompensasi dari cairan ion juga turut dipengaruhi oleh temperatur.

### Kesimpulan

Cairan ion berbasis imidazol yang diteliti memiliki resistivitas tak-terkompensasi (R<sub>u</sub>) yang bervariasi. Nilai R<sub>u</sub> dapat diukur menggunakan metode EIS dan nilainya dapat ditentukan melalui plot Bode. Pada temperatur 298 K, nilai R<sub>u</sub> terkecil yaitu 421-ohm dimiliki cairan ion [emim][NTf<sub>2</sub>] dan yang terbesar yaitu 1503-ohm dimiliki cairan ion [hmim][NTf<sub>2</sub>]. Panjang rantai alkil pada spesi kation secara dominan menentukan nilai R<sub>u</sub> dengan urutan [emim]<sup>+</sup> > [bmim]<sup>+</sup> > [hmim]<sup>+</sup>. Nilai R<sub>u</sub> dari cairan ion ini akan mengalami penurunan seiring naiknya temperatur cairan ion.

### Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini sebagian didanai dari hibah penelitian PDUPT Kemenristek Dikti tahun 2018-2019 dengan nomor kontrak 533q/i1.C01/PL/2018.

### Daftar Pustaka

1. Claus, J., Sommer, F. O. & Kragl, U., Ionic liquids in biotechnology and beyond. *Solid State Ionics*, **314**(December 2017): 119–128 (2018).
2. Yoo, K., Deshpande, A., Banerjee, S. & Dutta, P., Electrochemical Model for Ionic Liquid Electrolytes in Lithium Batteries. *Electrochim. Acta*, **176**: 301–310 (2015).
3. Madjarov, J., Popat, S. C., Erben, J., Götze, A., Zengerle, R. & Kerzenmacher, S., Revisiting methods to characterize

- bioelectrochemical systems: The influence of uncompensated resistance (iRu-drop), double layer capacitance, and junction potential. *J. Power Sources*, **356**: 408–418 (2017).
4. Van Der Vliet, D., Strmcnik, D. S., Wang, C., Stamenkovic, V. R., Markovic, N. M. & Koper, M. T. M., On the importance of correcting for the uncompensated Ohmic resistance in model experiments of the Oxygen Reduction Reaction. *J. Electroanal. Chem.*, **647(1)**: 29–34 (2010).
  5. Andrieux, C. P., Costentin, C., Di Giovanni, C., Savéant, J. M. & Tard, C., Conductive mesoporous catalytic films. Current distortion and performance degradation by dual-phase ohmic drop effects. Analysis and remedies. *Journal of Physical Chemistry C*, **120(38)**: 21263–21271 (2016).
  6. Grossi, M. & Riccò, B., Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: A review. *J. Sensors Sens. Syst.*, **6(2)**: 303–325 (2017).
  7. Åberg, S., Measurement of uncompensated resistance and double layer capacitance during the course of a dynamic measurement: Correction for IR drop and charging currents in arbitrary voltammetric techniques. *J. Electroanal. Chem.*, **419(1)**: 99–103 (1996).
  8. Randles, J. E. B., Kinetics of rapid electrode reactions. *Faraday Discuss.*, **1(0)**: 11–19 (1947).
  9. Patah, A., Bächle, J. & Grampp, G., Cations/Anions Effects of Imidazolium-based Ionic Liquids on the Diffusion Properties of Iron- and Ruthenium-bipyridine/phenanthroline Complexes. *Electrochim. Acta*, **219**: 305–311 (2016).
  10. Nandika, A. O., Rochliadi, A. & Patah, A., Ionic Liquids (ILs)-based Electrolytes System for Lithium Ion Batteries. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **622(1)**: (2019).
  11. Slattery, J. M., Daguinet, C., Dyson, P. J., Schubert, T. J. S. & Krossing, I., How to predict the physical properties of ionic liquids: A volume-based approach. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **46(28)**: 5384–5388 (2007).
  12. Patah, A., Bächle, J. & Grampp, G., Heterogeneous Rate Constants of the Electron-Transfer of Iron- and Ruthenium-bipyridine Complexes in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.*, **166(13)**: H635–H639 (2019).