



TUGASAKHIR - TL091584

Analisa Pengaruh Konsentrasi NH_4Br pada Proses Sintesa Anoda MnO_2 Terhadap Morfologi dan Performa Elektrokimia Baterai Lithium Ion

GEDE ADIYAKSA PERMANA
NRP. 2712100004

Dosen Pembimbing
Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D
Hariyati Purwaningsih, S.Si ,. M.Si

JURUSAN TEKNIK MATERIAL & METALURGI
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016

(Halaman ini sengaja dikosongkan)



FINAL PROJECT -TL091584

**Analysis of The Effect of NH_4Br
Concentration on The MnO_2 Anode
Synthesize Process Against Morphology And
Electrochemical Performance of Lithium Ion
Battery**

GEDE ADIYAKSA PERMANA
NRP. 2712100004

Advisor:

Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D
Hariyati Purwaningsih, S.Si ,. M.Si

MATERIALS & METALLURGICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGIES
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2016

(This page left intentionally blank)

Analisa Pengaruh Konsentrasi NH₄Br pada Proses Sintesa Anoda MnO₂ Terhadap Morfologi dan Performa Elektrokimia Baterai Lithium Ion

Nama : Gede Adiyaksa Permana
NRP : 2712100004
Jurusan : Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS
Dosen Pembimbing : Dr. Lukman N., S.T., M.Sc.Eng
Co-Pembimbing : Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si

ABSTRAK

Alfa-mangan dioksida (α -MnO₂) merupakan salah satu morfologi kristal dari mangan dioksida yang memiliki potensi sebagai anoda baterai ion-lithium. Tersusun atas MnO₆ oktahedral dengan *sharing edge* yang membentuk tunnel, memiliki *tunnel* paling besar jika dibandingkan dengan struktur $-\beta$ dan $-\gamma$.

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis α -MnO₂ menggunakan prekursor KMnO₄ dengan variasi konsentrasi NH₄Br 1 mmol, 3 mmol dan 5 mmol, melalui proses *hydrothermal* pada temperature 160°C selama 24 jam. Hasil dari proses *hydrothermal* kemudian di endapkan dan dicuci menggunakan air suling. Untuk proses pengeringannya dilakukan pada *muffle furnace* pada temperature 80°C selama 24 jam. Selanjutnya dilakukan kalsinasi pada temperature 400°C untuk menghilangkan gugus hidroksilnya sehingga diperoleh MnO₂. Untuk mengetahui fasa yang terbentuk maka dilakukan pengujian XRD dengan JCPDS No. 44-0141. Untuk memperoleh informasi morfologi secara mikro maka dilakukan pengujian SEM. Kemudian serbuk MnO₂ yang telah didapatkan disassembly kedalam baterai koin tipe CR2032 untuk kemudian di uji performa elektrokimianya.

Berdasarkan hasil XRD konsentrasi NH₄Br 3 mmol menghasilkan difraksi dengan puncak-puncak yang tajam dan intensitas yang tinggi yang mengindikasikan fasa paling kristalin diantara ketiga sampel. SEM menunjukkan terbentuknya

morfologi nanowire dengan dimensi panjang 3000-5.200 nm dan diameter 58-62nm. Memiliki kapasitas spesifik 139.5 mAh/gram dan mengalami *capacity fading* hanya 33 % pada siklus ke 100. Impedansi dari anoda diukur menggunakan EIS dengan R_{ct} sebesar 265 Ω

Kata kunci : *Hydrothermal*, alpha-mangan dioksida , nanowire, kapasitas spesifik

Analysis of The Effect of NH₄Br Concentration on The MnO₂ Anode Synthesize Process, Against Morphology And Electrochemical Performance of Lithium Ion Battery

Nama : Gede Adiyaksa Permana
NRP : 2712100004
Jurusan : Materials and Metallurgical Engineering
FTI-ITS
Advisor : Dr. Lukman N., S.T., M.Sc.Eng
Co-Advisor : Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si

ABSTRACT

Alpha-manganese dioxide (α -MnO₂) is one of the crystal morphology of manganese dioxide which has potential as a lithium-ion battery anode. Composed of MnO₆ octahedral sharing edges to form a tunnel, has the biggest tunnel in comparison with the structure $-\beta$ and $-\gamma$.

This research aims to synthesize α -MnO₂ using KMnO₄ precursors with various concentrations NH₄Br 1 mmol, 3 mmol and 5 mmol, through a hydrothermal process at 160°C temperature for 24 hours. Results of hydrothermal process later in endapkan and washed using distilled water. For the drying process carried out in muffle furnace at temperatures 80°C for 24 hours. Furthermore, the calcination at temperatures 400°C to remove the hydroxyl groups to obtain MnO₂. To determine the phase formed then tested by XRD JCPDS No.00-044-0141. To obtain information about the morphology powder was then tested using SEM. Then MnO₂ powder which has been obtained disassembly into the CR2032-type coin battery for later in the electrochemical performance testing.

Based on the results of XRD NH₄Br concentration of 3 mmol generates diffraction with sharp peaks and a high intensity which indicates the most crystalline phase among the three

samples. SEM showed the growth of nanowire morphology with dimension of 3000-5200 nm long and 58-62nm long. Has a specific capacity of 139.5 mAh / g and experienced capacity fading only 33% in 100th cycle. The impedance of the anode is measured using EIS with R_{ct} of 265 Ω

Keywords : Hydrothermal, alpha-manganese dioxide , nanowire, specific capacity

Analisa Pengaruh Konsentrasi NH_4Br pada Proses Sintesa Anoda MnO_2 Terhadap Morfologi dan Performa Elektrokimia Baterai Lithium Ion

TUGAS AKHIR

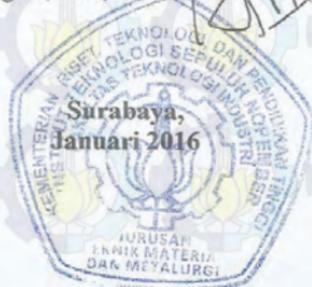
Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada
Bidang Studi Material Inovatif
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Material dan Metalurgi
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

GEDE ADIYAKSA PERMANA
NRP 2712100004

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D. (Pembimbing 1)
2. Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si. (Pembimbing 2)



KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa yang telah memberikan limpahan karunia sehingga penulis dapat menyelesaikan seluruh rangkaian penyusunan laporan Tugas Akhir dengan judul “*Analisa Pengaruh Konsentrasi NH₄Br pada Proses Sintesa Anoda MnO₂ Terhadap Morfologi dan Performa Elektrokimia Baterai Lithium Ion*”.

Terima kasih kepada semua pihak yang berperan pada penulisan tugas akhir ini. Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Made Sutarjana, S.Pd selaku donatur pada penelitian ini yang lumayan memakan banyak biaya.
2. Ibu Putu Ayu Reno selaku ibu kandung saya yang selalu mensupport dengan doa
3. Bapak Dr. Lukman Noerochim, S.T.M.Sc.Eng., Ph.D selaku pembimbing sekaligus pengagas ide penelitian ini yang selalu mengarahkan dan memberikan bimbingan selama 1 semester ini.
4. Bu Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si, selaku pembimbing terutama masalah karakterisasi material nya
5. Bu Diah Susanti, ST., MT. yang telah memberikan ijin untuk menggunakan Laboratorium Kimia Teknik Materia dan Metalurgi selama melakukan sintesis anoda.
6. Bu russalia Istiani, A.Md yang telah membantu saya dalam proses pengujian XRD dan SEM di Jurusan Teknik Material dan Metalrgi FTI-ITS
7. Bapak Achmad Subhan MT dan Pak Slamet Priyono ST., MT selaku pembimbing dalam pengujian anoda baterai ion lithium di Pusat Studi Fisika Lipi, Serpong yang sudah meluangkan waktunya untuk membantu kami dalam pengerjaan prasyarat kelulusan ini
8. Nyoman Suprayojana T.A dan M. Ainun Taimiyah Indara selaku partner terbaik dalam susah senang mengerjakan tugas akhir ini dan tidak lupa juga Mas Ahmad Fikrie dan

Bli Dwista Prayukti yang sudah banyak membantu khususnya saat rebutan jadwal SEM

9. Kadek Weda Noveadjani Tista selaku partner hidup yang lagi sakit, semoga cepat sembuh
10. Seluruh MT 14 yang selalu saling menguatkan dalam usaha dan doa untuk kesuksesan.
11. Seluruh pihak yang telah memberikan kontribusi atas penulisan Tugas Akhir ini.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan Tugas Akhir ini masih terdapat kekurangan, dibalik itu terdapat niat tulus untuk berbagi pengetahuan bagi sesama. Penulis berharap bahwa laporan ini dapat bermanfaat bagi penulis sendiri dan pembaca.

Surabaya, January 2016

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	v
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT.....	ix
KATA PENGANTAR.....	xi
DAFTAR ISI.....	xiii
DAFTAR GAMBAR.....	xv
DAFTAR TABEL.....	xix
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	2
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Tujuan Penelitian.....	3
1.5 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Baterai.....	5
2.2 Jenis-jenis Baterai.....	6
2.2.1 Baterai Primer(non-rechargeable).....	7
2.2.2 Baterai Sekunder (rechargeable).....	7
2.3 Bentuk Baterai sell sekunder.....	9
2.4 Berbagai Istilah dalam baterai.....	12
2.5 Anoda MnO_2	16
2.5.1 Oksida MnO_2	16
2.5.2 Stoikiometri dalam Fase MnO_2	17
2.5.3 Metode Sintesis MnO_2	18
2.5.4 Mekanisme interkalasi Li^+ pada tunnel α - MnO_2	19
2.6 Proses Kalsinasi.....	20
2.7 Hasil Penelitian Sebelumnya.....	21
BAB III METODOLOGI.....	23
3.1 Alat dan Bahan penelitian.....	23
3.1.1 Bahan Penelitian.....	23
3.1.2 Peralatan Pengujian.....	23
3.2 Diagram Alir.....	25
3.3 Metode Penelitian.....	27

3.3.1	Preparasi Prekursor	27
3.3.2	Proses Hydrothermal	28
3.3.3	Proses Kalsinasi	29
3.3.4	Pembuatan <i>Slurry</i>	30
3.3.5	<i>Assembly</i> Baterai Ion Lithium	30
3.4	Pengujian Karakterisasi Material	31
3.4.1	X-ray Diffraction (XRD).....	31
3.4.2	<i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM).....	34
3.5	Pengujian Performa Elektrokimia	35
3.5.1	<i>Galvanostatic charge/discharge</i>	35
3.5.2	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>	37
3.5.3	<i>Cyclic Voltametry</i>	39
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		41
4.1	Hasil Sintesa α -MnO ₂	41
4.2	Karakterisasi α -MnO ₂	43
4.2.1	Analisa Hasil Karakterisasi XRD	43
4.2.2	Analisa Hasil pengujian SEM.....	46
4.3	Analisa Hasil Pengujian Performa Elektrokimia	49
4.3.1	Analisa Hasil pengujian <i>Cyclic Voltametry</i> ...	49
4.3.2	Pengujian <i>Galvanostatic charge/discharge</i>	53
4.3.3	Hasil Pengujian EIS.....	57
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		61
5.1	Kesimpulan	61
5.2	Saran	61
DAFTAR PUSTAKA		
LAMPIRAN		

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Komponen pembentuk sel baterai.....	6
Gambar 2.2	Prinsip operasi dari baterai lithium-ion.....	8
Gambar 2.3	Desain baterai sekunder	10
Gambar 2.4	Ilustrasi desain baterai kancing.....	11
Gambar 2.5	Penampang baterai prismatic.....	11
Gambar 2.6	Desain baterai kantung.....	12
Gambar 2.7	struktur kristal α -MnO ₂	18
Gambar 3.1	Diagram Alir Penelitian	26
Gambar 3.2	Gambar prekursor	27
Gambar 3.3	Proses sintesis MnO ₂	29
Gambar 3.4	Bahan Utama pembuatan <i>slurry</i>	30
Gambar 3.5	Tabung Sinar X	32
Gambar 3.6	Prinsip kerja XRD	32
Gambar 3.7	Efek Ukuran Kristal pada difraksi sinar x	33
Gambar 3.8	Komponen Alat XRD	35
Gambar 3.9	Contoh grafik charge/discharge MnO ₂	36
Gambar 3.10	Mesin Pengujian charge discharge	37
Gambar 3.11	Pengujian EIS	38
Gambar 3.12	Hubungan Aarus terhadap potensial	40
Gambar 3.13	Alat cyclic voltammetry	40
Gambar 4.1	Hasil Pengamatan visual serbuk setelah proses kalsinasi dengan variasi penambahan NH ₄ Br (a) 1mmol (b) 3mmol (c) 5mmol	42
Gambar 4.2	Pola difraksi serbuk α -MnO ₂ dengan acuan (a) JCPDS No.44-0141 dan variasi konsentrasi NH ₄ Br (b) 1mmol (c) 3mmol dan (d) 5 mmol	43
Gambar 4.3	Pola difraksi sudut pendek dengan acuan (a) JCPDS No.44-0141 dengan variasi penambahan konsentrasi NH ₄ Br (b) 1mmol, (c) 3mmol dan (d) 5mmol.....	44
Gambar 4.4	Hasil uji SEM sampel dengan variasi konsentrasi NH ₄ Br (a) 1 mmol (b) 3mmol dan (c) 5mmol perbesaran 5.000x dan 25.000x.....	47
Gambar 4.5	Mekanisme pertumbuhan nanowire pada proses hydrothermal (Lili Feng et al, 2014).	48

Gambar 4.6 Hasil pengujian cyclic voltammetry (cv) dengan variasi konsentrasi NH_4Br (a) 1mmol, (b) 3mmol dan (c) 5mmol	50
Gambar 4.7 Grafik Charge-Discharge terhadap anoda $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowire dengan variasi NH_4Br (a) 1mmol (b) 2mmol (c) 3mmol.....	54
Gambar 4.8 Kurva efisiensi columbic terhadap jumlah siklus CD pada sampel dengan konsentrasi NH_4Br (a) 1mmol, (b) 3mmol dan (c) 5mmol	56
Gambar 4.9 Grafik EIS <i>Nyquist plot</i> dari sampel baterai dengan variasi konsentrasi NH_4Br 1mmol, 3mmol, 5 mmol	58

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Hasil perhitungan ukuran kristal (D) dan <i>Microstrain Broadening powder</i> MnO ₂ terhadap penambahan konsentrasi NH ₄ Br	45
Table 4.2 Pengaruh konsentrasi NH ₄ Br terhadap parameter kisi α MnO ₂ hasil sintesis	46
Table 4.3 Distribusi ukuran Partikel berdasarkan hasil SEM	48
Table 4.4 Nilai R _s dan R _{ct} material anoda MnO ₂ dengan variasi konsententrasi NH ₄ Br 1, 2,5 mmol	58



BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Penelitian mengenai baterai ion lithium yang dapat di isi ulang mulai meningkat pesat sejak Sony pertamakali mengkomersialkan produk baterai ion lithium dengan anoda graphite yang berkapasitas 372 mAhg^{-1} . Tetapi graphite dikatakan memiliki beberapa kelemahan ketika digunakan sebagai anoda, dalam penelitian Aojin Bai dkk, dikatakan graphite mengalami penurunan umur pakai ketika terjadi *over-charging/ over-discharging*, kemudian dalam penelitian Hyungkyu Han dikatakan graphite memiliki performa *cycle* yang sangat buruk akibat terjadinya ekspansi volume berlebihan pada proses interkalasi/deinterkalasi. Sebagai *host* ion lithium, pemilihan material anoda yang tepat akan berpengaruh terhadap umur dan kapasitas baterai lithium. Telah banyak dilakukan penelitian tentang material yang tepat sebagai anoda dari baterai ion lithium. Mangan Dioksida (MnO_2) adalah salah satu oksida mangan yang paling stabil dengan property fisik dan kimia yang sangat baik pada temperatur lingkungan. Telah banyak penelitian yang dilakukan untuk meningkatkan kinerja dari MnO_2 salah satunya adalah dengan metode modifikasi morfologi.

Hingga saat ini beberapa morfologi MnO_2 sudah di sintesis, seperti nanosphere, nanorod, nanowire, nanotube dan yang lainnya. Untuk struktur 1-dimensi nanowire yang di aplikasikan pada elektroda baterai ion lithium memberikan banyak keuntungan diantaranya, memfasilitasi jalan langsung transfer electron menuju elektroda dan jarak difusi Li^+ yang lebih pendek (Chan dkk, 2007), mengakomodasi peningkatan volume dan menahan degradasi mekanik (Szczech dan Jin, 2011). MnO_2 memiliki beberapa bentuk polimorfik seperti tipe α -, β - dan γ - yang banyak menarik perhatian peneliti oleh sifat khusus yang dimilikinya. Struktur α - MnO_2 cenderung lebih diminati dalam penggunaan anoda baterai ion lithium dikarenakan struktur kristal α ini memiliki tunnel yang lebih



besar (hollandite 2×2) dibandingkan dengan struktur β - γ -.

Penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Y. Gao dkk. pada tahun 2005 dengan pengaruh konsentrasi NH_4Cl (1 mmol, 3mmol dan 5mmol) didapatkan morfologi α - MnO_2 nanowire yang ukurannya semakin pendek dan lebar dengan bertambahnya konsentrasi NH_4Cl . Puncak difraksi hasil analisis XRD sesuai dengan referensi (JCPDS No. 00-044-0141) , panjang nanowire yang diperoleh adalah 6000 hingga 10000 nm dan diameter bervariasi dari 10 hingga 30 nm. NH_4Cl sendiri diketahui adalah garam yang bersifat sebagai pereduksi ringan yang berasal dari kation basa lemah NH_4^+ dan anion asam kuat Cl^- golongan halogen (VIIA)

Sedangkan pada penelitian ini akan dilakukan analisa pengaruh konsentrasi NH_4Br yang diduga dapat membentuk MnO_2 nanowire. Hal ini karena NH_4Br memiliki kesamaan dengan NH_4Cl , dimana NH_4^+ menjadi faktor utama dalam kestabilan fasa MnO_2 nanowire dan anion Cl^- dan Br^- merupakan anion dari golongan VIIA yang reaktif dengan elektronegativitas masing-masing 2.8 dan 2.74 (D.F Shriver.1990) . Selain pengaruh terhadap morfologi, dianalisis juga performa elektrokimianya dengan pengujian *cyclic voltametri*, *charge/discharge* dan *electrochemical impedance spectroscopy*

1.2 Perumusan Masalah

Masalah pada penelitian ini yaitu

1. Bagaimana pengaruh konsentrasi NH_4Br terhadap morfologi MnO_2
2. Bagaimana pengaruh konsentrasi NH_4Br terhadap performa elektrokimia baterai ion lithium



1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah yang digunakan dalam penelitian ini agar penelitian yang dilakukan menjadi lebih terarah adalah sebagai berikut

1. Selama proses *hydrothermal*, Temperatur dianggap konstan
2. *Precursor* yang digunakan dianggap murni tanpa pengotor

1.4 Tujuan Penelitian

1. Menganalisis pengaruh konsentrasi NH_4Br terhadap morfologi MnO_2
2. Menganalisis pengaruh konsentrasi NH_4Br performa elektrokimia baterai ion lithium

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini diharapkan diperoleh anoda yang mampu memberikan kinerja yang baik terhadap performa baterai ion lithium dalam skala laboratorium hingga mampu dimanfaatkan dan dikembangkan untuk pengaplikasian yang lebih luas kedepannya sehingga dapat membantu dalam mengatasi masalah krisis energy.



Laporan Tugas Akhir
Jurusan Teknik Material dan Metalurgi



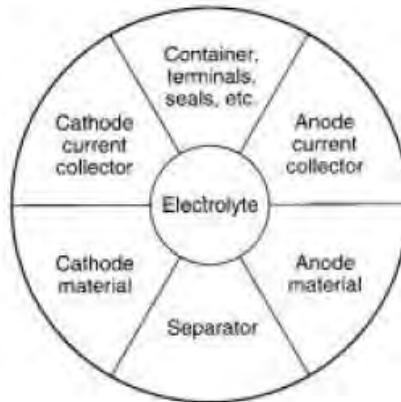
halaman ini sengaja dikosongkan ~

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Baterai

Baterai didefinisikan sebagai suatu alat yang dapat mengubah langsung energi kimia menjadi energi listrik melalui proses elektro kimia (David, 2002). Pengertian baterai yang saat ini umum digunakan sesungguhnya mencakup satu atau beberapa sel baterai yang digabungkan secara seri atau parallel sesuai dengan tegangan dan kapasitas listrik yang diinginkan. Sel baterai adalah unit terkecil dari suatu sistem proses elektrokimia yang terdiri dari elektroda, elektrolit, separator, wadah dan terminal/ *current collector*. Pembagian komponen sel baterai terlihat dalam Gambar 2.1. Komponen terpenting dari sel baterai adalah (David, 2002):

1. Elektroda negatif/ anoda, yaitu elektroda yang melepaskan elektron ke rangkaian luar serta mengalami proses oksidasi pada proses elektrokimia.
2. Elektroda positif/ katoda, yaitu elektroda yang menerima elektron dari rangkaian luar serta mengalami proses reduksi pada proses elektrokimia.
3. Penghantar ion/ elektrolit, yaitu media transfer ion yang bergerak dari anoda ke katoda dalam sel baterai saat penggunaan. Fisik elektrolit umumnya berupa cairan/ larutan dimana molekul garam larut didalamnya.



Gambar 2.1. Komponen pembentuk sel baterai (David , 2002).

Pemilihan kombinasi material katoda dan anoda dilakukan sedemikian rupa hingga didapatkan beda potensial yang tinggi. Pemilihan material elektroda dengan kapasitas listrik yang besar sangat diperlukan untuk dapat menghasilkan sel baterai dengan power yang memadai. Mengingat elektron akan dilepaskan/ terima oleh elektroda saat pengoperasian baterai, maka material kathoda dan anoda juga harus bersifat elektron konduktif. Berbeda dengan material elektrolit yang merupakan media transfer ion, material ini harus bersifat ion konduktif semata. Sifat terakhir ini diperlukan agar tidak terjadi hubungan pendek antara katoda dan anoda yang menyebabkan terbuangnya energi listrik yang tersimpan berupa panas.

2.2 Jenis-Jenis Baterai

Berdasarkan kemampuan pakainya, baterai dapat dibedakan kedalam dua kategori yaitu:



2.2.1 Baterai Primer (non-rechargeable)

Baterai primer hanya digunakan dalam pemakaian sekali saja. Pada waktu baterai dipakai, material dari salah satu elektroda mejadai larut dalam elektrolit dan tidak dapat dikembalikan dalam keadaan semula. Sehiga ketika keadaan baterai habis (*fully discharge*), baterai tidak dapat dipakai kembali. Beberapa contoh baterai jenis ini adalah baterai Seng-Karbon (baterai kering) , baterai Alkalin dan baterai Merkuri

2.2.2 Baterai Sekunder (rechargeable)

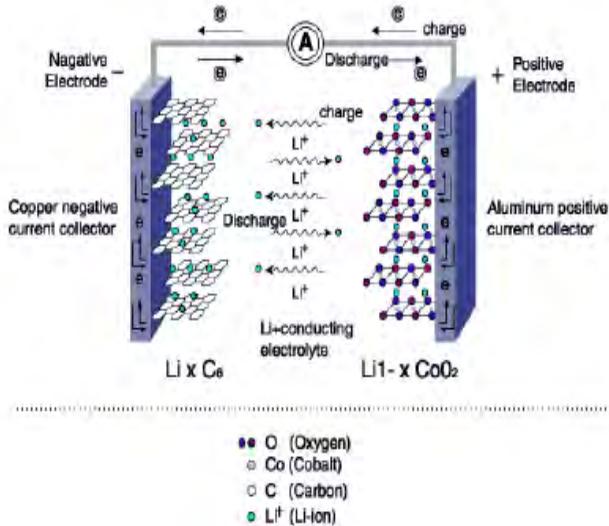
Baterai sekunder adalah baterai yang dapat digunakan kembali dan kembali dimuati. Kemampuan diisi ulang baterai sekunder bervariasi antara 100-500 kali (Satu siklus adalah satu kali *Charging* dan *Discharging*). Beberapa Contoh Baterai sekunder adalah baterai Litium – ion , baterai Ni-Cd.

a. Baterai Ion Litium

Susunan struktur dari baterai ion litium dapat dilihat di Gambar 2.2. Baterai ion lithium terdiri atas anoda, separator, elektrolit, dan katoda. Pada katoda dan anoda umumnya terdiri atas 2 bagian, yaitu bagian material aktif (tempat masuk-keluarnya ion litihum) dan bagian pengumpul elektron (*collector current*). Proses penghasilan listrik pada baterai ion litium sebagai berikut: Jika anoda dan katoda dihubungkan, maka elektron mengalir dari anoda menuju katoda, bersamaan dengan itu listrik pun mengalir. Pada bagian dalam baterai, terjadi proses pelepasan ion litium pada anoda, kemudian ion tersebut berpindah menuju katoda melalui elektrolit. Pada katoda bilangan oksidasi kobalt berubah dari 4 menjadi 3 karena masuknya elektron dan ion litium dari anoda. Dari berbagai jenis logam, litium adalah logam yang sangat menjanjikan untuk menjadi anoda. Litium memiliki nilai potensial



standar paling negatif yaitu -3.0 V, paling ringan dengan berat atom 6.94 g, sehingga bila dipakai untuk anoda dapat menghasilkan



kapasitas energi yang tinggi (Armstrong, 2005).

Gambar 2.2. Prinsip operasi dari baterai lithium-ion saat pengisian dan pemakaian (Wakihara, 2001; Nazri et al, 2009).

Elektroda harus memungkinkan kedua aliran ion lithium dan elektron, dengan demikian, elektroda harus memiliki konduktivitas ionik yang baik dan konduktivitas elektronik yang baik. Sederhananya, ion lithium (Li⁺) bergerak bolak-balik antara katoda dan anoda pada pengisian dan pemakaian, yang menimbulkan perbedaan potensial sekitar 4 V antara kedua elektroda, sedangkan kapasitas baterai tergantung pada jumlah ion lithium yang dapat diekstraksi dari bahan katoda. Nama "lithium ion" untuk baterai ini berasal dari mekanisme yang sederhana,

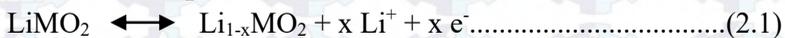


Laporan Tugas Akhir
Jurusan Teknik Material dan Metalurgi

yaitu, transfer ion lithium antara anoda dan katoda. Proses generasi lithium ion dan elektron terjadi secara simultan dari reaksi,

$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$, di mana elektroda katoda dioksidasi dan elektroda anoda direduksi selama charge, masing-masing. reaksi yang terlibat dalam proses pengisian dan pengosongan dijelaskan di bawah (Nishi, 2001; Wakihara, 2001):

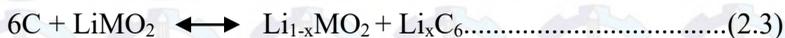
Pada electrode positif:



Pada electrode negatif:



Reaksi keseluruhan:



Namun, elektroda harus memungkinkan kedua aliran ion lithium dan elektron, dengan demikian, elektroda harus memiliki kedua konduktivitas ionik yang baik dan konduktivitas elektronik yang baik. Sederhananya, ion lithium (Li^+) bergerak bolak-balik antara katoda dan anoda pada pengisian dan pemakaian, yang menimbulkan perbedaan potensial sekitar 4 V antara kedua elektroda, sedangkan kapasitas baterai tergantung pada jumlah ion lithium yang dapat diekstraksi dari bahan katoda. Nama "lithium ion" untuk baterai ini berasal dari mekanisme yang sederhana, yaitu, transfer ion lithium antara anoda dan katoda.

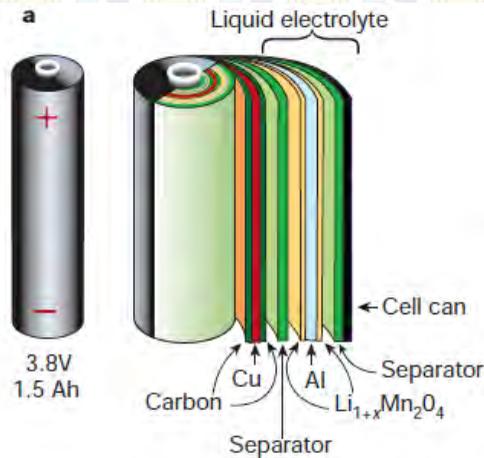


2.3 Bentuk Baterai sell sekunder

Berdasarkan bentuknya baterai baterai sell sekunder dapat di bedakan menjadi beberapa bentuk sebagai berikut.

1. Baterai Silinder

Baterai Silinder memiliki desain berbentuk silinder, memiliki stabilitas mekanik yang baik. Saat charging, baterai akan menghasilkan gas yang memberikan tekanan dalam silinder, untuk itu baterai silinder dilengkapi pula dengan ventilasi. Ventilasi diperlukan untuk mengalirkan gas bila terjadi tekanan yang berlebih. Baterai silinder ditemui dalam berbagai ukuran. Kerugian dari desain ini adalah bentuknya yang tidak ringkas saat beberapa silinder digabungkan, yaitu akan terbentuk ruang kosong diantaranya.

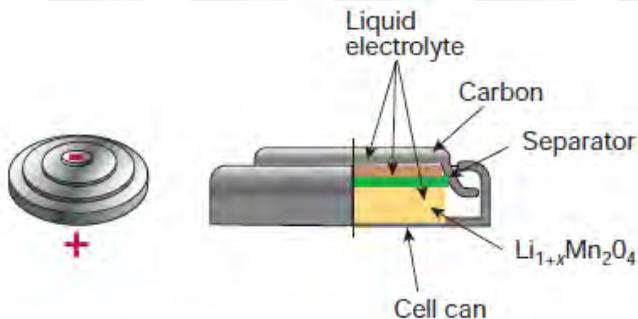


Gambar 2.3. Desain baterai sekunder dengan elektroda berupa lembaran (Tarascon, 2001).



2. Baterai Kancing

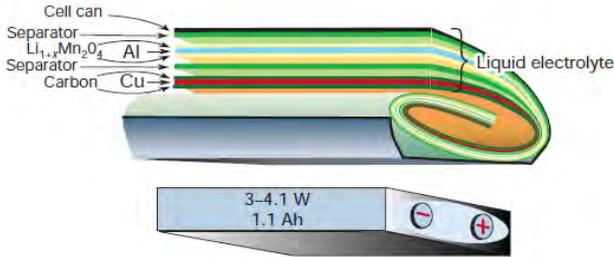
Baterai yang sering disebut baterai koin memiliki ukuran terkecil dibanding baterai lain. Disebabkan ukurannya, jenis ini tidak memiliki masalah dengan ruang yang tersedia. Karena bentuknya yang miniatur, baterai ini tidak dilengkapi dengan ventilasi. sementara proses charging yang cepat akan membuat baterai kancing hanya dapat di chargedengan kecepatan yang rendah. Pengisian baterai jenis ini memakan waktu 10-16 jam



Gambar 2.4. Ilustrasi desain baterai kancing tanpa ventilasi yang rentan terhadap swelling (Tarascon, 2001).

3. Baterai prismatic

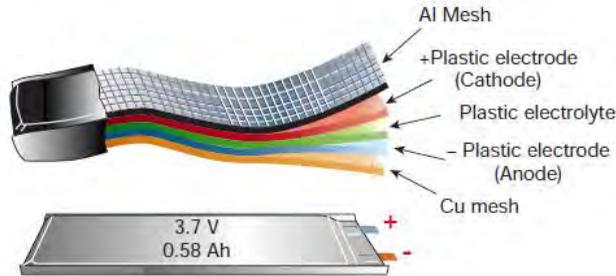
Baterai ini memaksimalkan penggunaan ruang yang ada dalam suatu perangkat elektrik. Oleh karenanya baterai jenis ini tidak memiliki ukuran yang standard. Ukuran senantiasa disesuaikan dengan ruang yang ada. Kapasitas listrik baterai ini umumnya dibawah baterai silinder, yaitu 400-2000mAh. Stabilitas mekanik baterai ini juga tidak sebaik dengan baterai silinder, untuk itu diperlukan material yang lebih kuat untuk kemasan baterai



Gambar 2.5. Penampang baterai prismatik yang lebih fleksibel dalam segi ukuran. Densitas energi yang lebih rendah dan biaya pembuatannya lebih mahal dari baterai silinder (Tarascon, 2001).

4. Baterai kantung

Jenis baterai ini adalah yang paling fleksibel dalam segi bentuk dan ukuran. Disamping itu, juga paling ringan karena tidak menggunakan pelat besi sebagai kemasan. Materail aktif yang digunakan umumnya dalam bentuk lembaran polimer, dengan demikian dapat mengurangi produksi gas saat operasional. Proses charging dan discharging harus dilakukan dengan seksama agar tidak menghasilkan gas berlebih yang dapat menekan kantung. Baterai ini terbilang ringkih terhadap tekanan dari luar, benda tajam dan pemuntiran. Oleh karenanya penggabungan jenis baterai ini tidak dapat dilakukan dengan menumpuknya, tetapi meletakkannya berdampingan .



Gambar 2.6. Desain baterai kantung yang tersusun dari lembaran elektroda berbahan plastik dengan kapasitas yang terbilang kecil (Tarascon, 2001).

2.4 Berbagai Istilah dalam baterai

Beberapa konsep umum diperkenalkan dibawah ini:

1. **Active Mass** : *Active mass* adalah material yang dapat membangkitkan arus listrik melalui reaksi kimia didalam baterai.

2. Open Circuit Voltage (OCV)

OCV adalah tegangan yang melewati terminal dari sel atau baterai saat tidak ada arus eksternal. Hal ini biasanya mendekati tegangan termodinamika untuk sistem tersebut.

3. Potensial

Potensial sel ditentukan oleh perbedaan antara potensial kimia pada lithium didalam anoda dan katoda. Untuk sel baterai lithium ion. Istilah katoda dan anoda didefinisikan sebaga elektroda potensial tinggi dan potensial rendah. Biasanya elektrokimia dari reaksi lithium sel dapat diteliti dengan setengah sel dengan logam lithium sebagai eletrode *counter* dan *reference*. Dilambangkan sebagai vs Li^+/Li untuk kemudahan penelitian. Pada umumnya, material katoda menunjukkan potensial vs Li^+/Li lebih dari 2 V, sedangkan anoda menunjukkan potensial vs Li^+/Li rendah dari 2 V.



4. Overcharging

Usaha untuk charge sebuah baterai melebihi kapasitas listrik dapat menyebabkan baterai meledak, bocor, atau kerusakan dalam elektroda baterai. Itu juga dapat menyebabkan kerusakan charger atau perangkat dalam.

5. Short circuit

Short circuit atau hubungan arus pendek dapat menyebabkan baterai berapi atau meledak. Hal tersebut sering terjadi ketika baterai bersentuhan antara katoda dan anoda

6. Memory effect

Memory effect dideskripsikan ketidakjelasan kapasitas yang hilang pada baterai yang mengacu pada fenomena baterai nickel/cadmium yang kehilangan kemampuan untuk memberikan kapasitas penuh jika hanya dimanfaatkan sebagian untuk jangka waktu lama.

7. Theoretical specific capacity

Selain potensial, kapasitas spesifik juga sebuah parameter penting untuk menilai material aktif. Kapasitas spesifik teoritis dapat dihitung dari persamaan:

$$Q_{rsc} = \frac{n \times F}{M} \dots\dots\dots(2.4)$$

Dimana n adalah mol dari transfer elektron didalam reaksi elektrokimia, F adalah konstanta Faraday (96485 C) dan M adalah berat molekul dari material aktif

8. Spesific charge capacity/Specific discharge capacity

Kapasitas *charge* spesifik (Q_c) atau kapasitas *discharge* spesifik (Q_d) dihitung berdasarkan jumlah dari transfer charge :

$$Q_c \text{ atau } Q_d = \frac{I \times t}{m} \dots\dots\dots(2.5)$$

Dimana I adalah arus (mA), t adalah waktu (h) dan m adalah masa dari material aktif jadi satuan dari Q_c dan Q_d adalah mAh/g



9. Energy

Energi biasanya diinginkan agar jumlah energi yang tersimpan dalam massa atau volume tertentu setinggi-tingginya. Konsep spesifik energi (SE, Wh/kg) atau energi densitas (ED, Wh/L) memungkinkan perbandingan kandungan energi atau kepadatan energi:

$$SE = \frac{E \times Q}{1000} \dots\dots\dots(2.6)$$

$$ED = \frac{E \times Q \times m}{1000 \times V} \dots\dots\dots(2.7)$$

Dimana E adalah tegangan (V) dari sel, Q adalah kapasitas spesifik (mAh/kg), m adalah berat dari sel (kg), dan V adalah volume dari sel (L)

10. Power

Power spesifik (SP, W/kg) dan power density (PD, W/L) adalah kemampuan sel untuk mengirimkan power per unit massa dan unit volume.

$$SP = \frac{SE}{t} \dots\dots\dots(2.8)$$

$$PD = \frac{ED}{t} \dots\dots\dots(2.9)$$

Dimana t adalah waktu discharge (t)

11. Rate capability

Rate capability adalah parameter lain untuk menilai performance elektroda. Istilah charge/discharge rate atau C-rate sering digunakan untuk menggambarkan bagaimana kecepatan sel dapat di charge atau discharge. C menunjukkan salah satu kapasitas charge teoritis dari sel atau baterai (mAh) atau nilai kapasitas dari sel atau baterai, sebagai indikasi oleh pembuat. Sebagai contoh, sebuah baterai memiliki kapasitas 1000 mAh, jadi memiliki kemampuan 1000 mA selama 1 jam apabila dilakukan pengisian 1 C. 1 C sering diasumsikan sebagai satu jam discharge, 0.5 C akan menjadi 2 jam dan 0.1 C akan menjadi 10 jam. C- rate antara 2 dan



10 C disebut medium high rate. C-rate lebih dari 10 C disebut high rate.

12. Irreversible capacity loss

Hal ini juga penting untuk mendefinisikan berapa banyak kapasitas yang hilang setiap cycle. Irreversible capacity dapat digambarkan stabilitas sel saat cycling. Irreversible capacity loss dijelaskan oleh persamaan berikut:

Untuk material anoda:

$$\text{Irreversible capacity loss} = \frac{nth Q_d - nth Q_c}{nth Q_d} \times 100\% \dots \dots \dots (2.10)$$

Untuk material katoda:

$$\text{Irreversible capacity loss} = \frac{nth Q_c - nth Q_d}{nth Q_c} \times 100\% \dots \dots \dots (2.11)$$

13. Capacity retention

Capacity retention adalah perbandingan antara cycle terakhir dengan cycle pertama dan dihitung dengan persentase sebagai berikut:

$$(C_{100}/C_1) \times 100\% \dots \dots \dots (2.12)$$

Dimana C_{100} adalah kapasitas discharge yang ke seratus kali dan C_1 adalah kapasitas discharge awal.

14. Coulombic efficiency

Coulombic efficiency (η) adalah parameter penting lainnya untuk mewakili perbandingan dari kapasitas discharge dengan kapasitas charge.

$$\eta = \frac{nth Q_d}{nth Q_c} \times 100\% \dots \dots \dots (2.13)$$

2.5 Anoda MnO_2

Di antara logam transisi yang umum, mangan adalah salah satu yang memiliki struktur kristal oksida, oksid-hidroksida dan hidroksida yang berbeda dalam jumlah terbesar. Untuk menjelaskan struktur mangan yang kompleks ini melibatkan dua faktor utama terkait dengan struktur elektronik ion Mn^{n+} (efek



Jahn-Teller) dan terkait dengan banyaknya reaksi redoks yang terlibat dalam sistem Mn-O-H₂O. Hal ini menimbulkan berbagai material dengan berbagai macam komposisi struktur dan valensi mangan (Bricker 1965). Mangan berada dalam bilangan oksidasi +2, +3, +4 +6 dan +7 dimana oksidasi yang paling stabil adalah antara 2 dan 4 (Li *et al*, 2010).

2.5.1 Oksida MnO₂

Meskipun memiliki jari-jari ionik kecil diperkirakan 0,53 Å (Shannon, 1976) untuk stabilitas situs tetrahedral, Mn⁴⁺ stabil pada fase oktahedral karena konfigurasi d³ elektronik (Sherman, 1984). Semua struktur oksida MnO₂ dapat dijelaskan oleh penempatan yang berbeda dari situs oktahedral Mn⁴⁺ dalam jaringan atom oksigen. Cara termudah untuk menggambarkan struktur ini adalah dengan mempertimbangkan perakitan MnO₆ oktahedral. Kita dapat mengklasifikasikan oksida-oksida MnO₂ menjadi dua kategori utama sesuai dengan kriteria dalam kristalografi dan komposisi kimia yaitu dengan mengatur stoikiometrik oksida MnO₂ dan dari bentuk lorongnya.

2.5.2 Stoikiometri dalam Fase MnO₂

2.5.2.1 Hollandite (α-MnO₂)

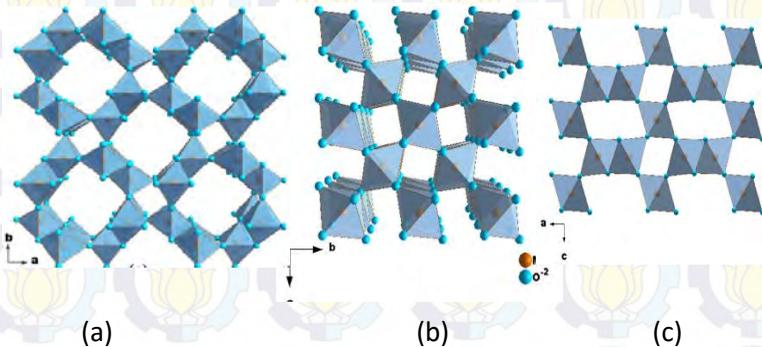
Struktur MnO₂ lain dengan ukuran rongga yang lebih besar adalah α-MnO₂. Mineral yang dapat ditemukan di alam adalah *hollandite* (Ba_xMn₈O₁₆) dan *cryptomelane* (K_xMn₈O₁₆). α-MnO₂ memiliki simetri tetragonal dengan parameter sel: a = 9,8776 Å dan c = 2,8654 Å. Penyisipan kation mendistorsi struktur, maka mineral *hollandite* biasanya memiliki simetri monoklinik. Struktur *Hollandite* terdiri dari rantai ganda *edge-sharing* MnO₆ oktahedral, membentuk *tunnels* 2x2 (0,46 nm x 0,46 nm) yang merambat sepanjang sumbu c tetragonal sel satuan. Struktur *tunnels* dari α-MnO₂ dapat distabilkan oleh penyisipan dari Ba²⁺ atau K⁺, atau



dengan molekul air di tengah *tunnels* 2x2, bersamaan dengan reduksi Mn^{4+} menjadi Mn^{3+} dan perubahan O^{2-} oleh OH^- . *tunnels* besar MnO_2 juga dapat ditemui di alam. Contoh paling terkenal adalah *romanechite* $A_2Mn_5O_{10} \cdot xH_2O$ ($A = Ba^{2+}, K^+$, *tunnels* 2x3) dan *todorokite* (*tunnels* 3x3).

2.5.2.2 β - MnO_2 (pyrolusite, Polianite)

β - MnO_2 adalah bentuk MnO_2 terpadat dan paling stabil. β - MnO_2 mengkristal dalam bentuk tetragonal ($a = 4,3983 \text{ \AA}$ dan $c = 2,873 \text{ \AA}$) dengan $Z = 2$ dan grup ruang $P4_2/mnm$ (Baur 1976). Struktur kristal β - MnO_2 bertipe rutil. MnO_6 oktahedral tepi membentuk rantai tunggal yang tak terhingga dan sejajar dengan sumbu c . Masing-masing saluran ini terhubung dengan empat rantai oktahedral sekelilingnya untuk membentuk lorong 1x1. Struktur ini dapat dijelaskan oleh susunan heksagonal oksigen yang rapat menjadi oktahedral yang sedikit terdistorsi di mana satu dari dua situs itu ditempati oleh Mn^{4+} .



Gambar 2.8 (a) struktur α - MnO_2 *Hollandite* Struktur β - MnO_2 *Pyrolusite* (b) Struktur γ - MnO_2 (*Nsutite*) (Marbug,2015)

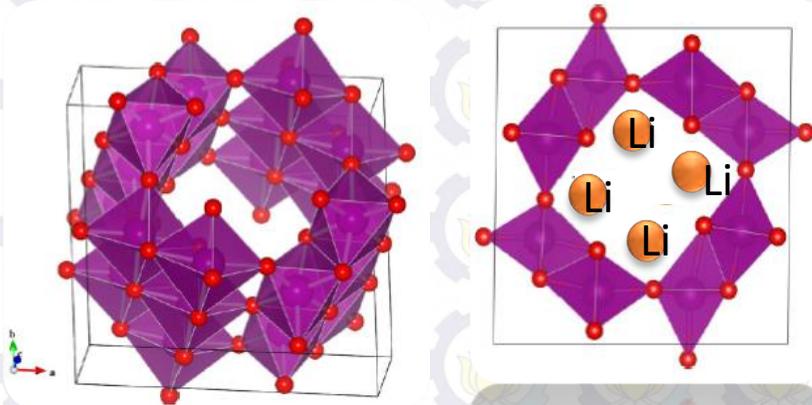


2.5.2.3 γ -MnO₂ (Nsutite)

Struktur fase γ -MnO₂ dilintasi oleh lorong yang tak terbatas 2x1 dan 1x1 sepanjang sumbu c. Rumus kimia umum untuk γ -MnO₂ adalah $(\text{Mn}^{4+}_{1-x-y}\text{Mn}^{3+}_y)\text{O}_{2-4x-y}(\text{OH})_{4x+y}$ (Ruetschi, 1984).

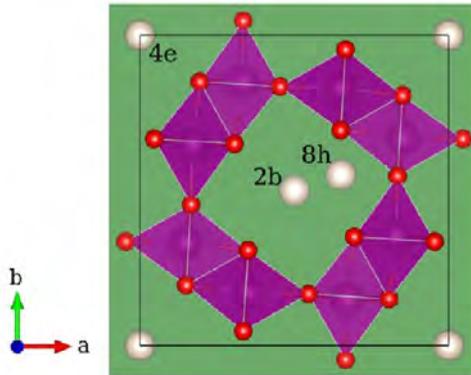
2.5.3 Mekanisme Interkalasi Li⁺ kedalam MnO₂

α -MnO₂ memiliki struktur kristal tetragonal, yang tersusun atas rantai MnO₆ oktahedral yang membentuk *tunnel* kearah kisi c oktahedral (Gambar 2.8 a) melalui mekanisme *sharing edge*. Tunnel tersebut berfungsi sebagai active site dimana Li⁺ dapat berikatan vander waals pada atom-atom oksigen antar *sharing edge* nya (Gambar 2.8 b)



Gambar 2.8 Struktur kristal α -MnO₂ yang memanjang kearah kisi c (a); Mekanisme interkalasi lithium pada tunnel α -MnO₂ (b) (Tomsett, 2013)

Menurut Tomsett dkk (2013) lithium akan berikatan vander waals tepat di daerah 8h (Gambar 2.9) dikarenakan energi ikatan pada daerah itu menunjukkan energi yang paling rendah (Tabel 2.1) mencapai 0 meV yang berarti Li⁺ dapat langsung masuk kedalam tunnel tanpa memerlukan energi dari luar.



Gambar 2.9 Kecendrungan daerah ikatan Van der Waals Li⁺ pada tunnel α -MnO₂

Tabel 2.1 Energi ikatan Li⁺ pada tunnel α -MnO₂ (Gambar 2.9)

No	Ion site	ΔE (Li-ion) (meV)
1	8h	0
2	4e	42
3	2b	95

Berdasarkan Tabel 2.1 yang telah diukur oleh Tomsett dkk (2013) maka dapat diketahui kecendrungan Li⁺ berikatan adalah pada daerah 8h

2.5.4 Metode Pembuatan MnO₂

Sintesis MnO₂ nanowire dapat dilakukan dengan cara/metode sebagai berikut :

1. Metode *Hydrothermal*

Metode hidrotermal merupakan salah satu metode yang paling penting untuk kemajuan dalam mengolah material, terutama karena keuntungannya dalam proses pengolahan material

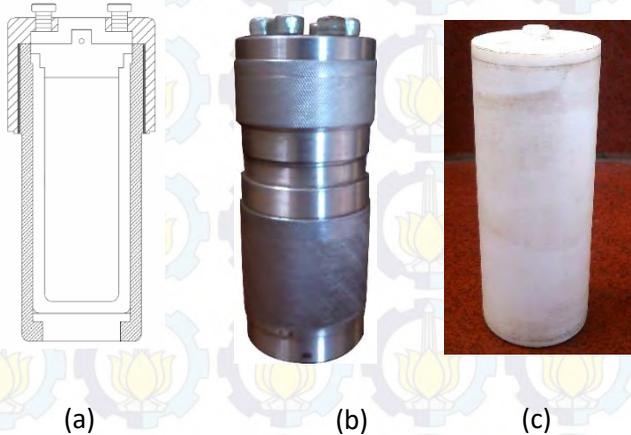


nanostruktur untuk berbagai aplikasi teknologi seperti elektronik, optoelektronik, katalisis, keramik, penyimpanan data magnetik, biomedis, biophotonik, dan lain-lain. Istilah ‘Hidrotermal’ sendiri merupakan istilah geologi yang pertama kali digunakan oleh ahli Geologi Inggris, Sir Roderick Murchison (1792-1871) untuk mendeskripsikan aksi air pada suhu dan tekanan yang tinggi, dalam perubahan kerak bumi menuju pembentukan berbagai batuan dan mineral (Byrappa, 2001). Kata hidrotermal berasal dari bahasa Yunani yaitu ‘hydros’ yang berarti air dan ‘termos’ yang berarti panas. Tetapi Byrappa dan Yoshimura (2001) mendefinisikan hidrotermal sebagai reaksi kimia heterogen dengan adanya pelarut (baik itu aqueous maupun non-aqueous) pada suhu ruang dan pada tekanan yang lebih besar dari 1 atm dalam sistem tertutup. Teknik ini tidak hanya membantu pada proses monodispersi dan homogenitas nanopartikel yang tinggi, tetapi juga bertindak sebagai teknik yang paling menarik untuk pengolahan material nano-hybrid dan nanokomposit (Byrappa, 2001).

Transformasi hidrotermal selalu mempertimbangkan modifikasi dari presipitat, pembentukan gel atau flokulasi yang dipengaruhi oleh temperatur, pemeraman atau kematangan dari mother liquor (biasanya air). Transformasi ini selalu berada pada temperatur yang lebih rendah (100-300°C). Beberapa faktor yang mempengaruhi pada proses hidrotermal pada padatan ini antara lain adalah pH, temperatur, tekanan, waktu dan konsentrasi dimana transformasi pada proses hidrotermal berbeda dengan metode-metode lain. Perbedaannya yaitu selama proses hidrotermal seperti presipitasi, pencucian, pengeringan, dan tekanan (Perego, 1997). Saat ini, teknik hidrotermal telah memiliki banyak cabang di beberapa ilmu pengetahuan dan teknologi, dan hal ini menyebabkan munculnya beberapa teknik yang bersumber pada teknik hidrotermal antara lain sintesis hidrotermal, metamorfosis



hidrotermal, dehidrasi hidrotermal, dekomposisi hidrotermal, hidrotermal ekstraksi, sintering hidrotermal, hidrotermal kesetimbangan fasa, dan lain-lain (Perego, 1997).



Gambar 2.10 Gambar Autoclave (a) penampang melintang autoclave dan teflon (b) autoclave (c) teflon

2. Metoda Sol-Gel

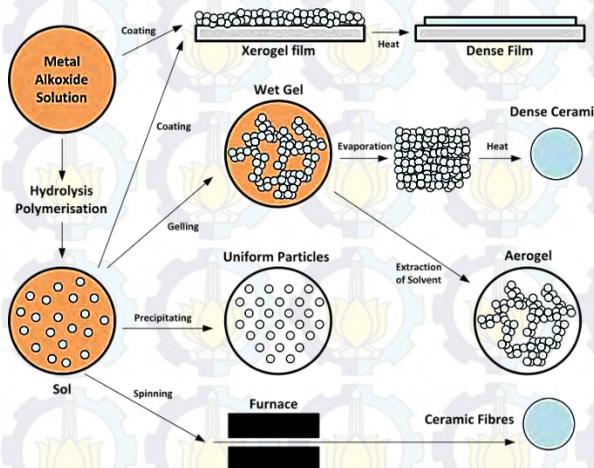
Proses sol-gel digambarkan sebagai pembentukam jaringan oksida melalui reaksi polikondensasi dari prekursor molekul dalam bentuk cairan. Sol adalah dispersi stabil partikel koloid atau polimer dalam pelarut. Gel terdiri dari jaringan tiga dimensi yang membungkus fase cair.

Proses sol-gel untuk mendapatkan LiMn_2O_4 dengan cara mencampurkan reagen-reagen pembentuk LiMn_2O_4 dicampurkan dalam larutan air agar terbentuk sol. Kemudian proses kalsinasi untuk mendapatkan endapan dari sol kristal pada $600 - 900^\circ\text{C}$. Distribusi merata pada ion-ion didalam larutan akan membentuk ukuran nanometer.



Metode sol – gel yang ditunjukkan pada Gambar 2.17 ini memiliki beberapa keuntungan dari metode sintesis lainnya, antara lain :

1. Dapat memproduksi pelapisan dengan ikatan yang tipis untuk menyediakan gaya lekat yang baik antara substrat dan *top coat*.
2. Dapat menghasilkan pelapisan yang tipis untuk menyediakan kemampuan proteksi terhadap korosi.
3. Dapat secara mudah membentuk material menjadi geometri yang kompleks saat pada fase gel.
4. Dapat memproduksi produk dengan tingkat kemurnian yang tinggi.
5. Mempunyai temperatur yang rendah pada kalsinasi.
6. Mampu menyediakan metode yang simpel, ekonomis, dan efektif.



Gambar 2.11 Metode Sol – gel (Claudionico, 2013)



2.6 Proses Kalsinasi

Proses kalsinasi adalah proses perlakuan panas yang diterapkan pada sebuah bahan yang bertujuan untuk dekomposisi termal, transisi fasa, dan penghapusan fraksi volatile, serta berfungsi untuk mengeliminasi senyawa yang berikatan secara kimia (Husni, 2010). Proses kalsinasi terjadi pada temperatur di bawah titik lebur bahan untuk menghilangkan kandungan bahan yang dapat menguap. Kalsinasi berperan dalam proses penghilangan air, karbon dioksida atau gas lain. Kalsinasi berbeda dengan proses pemanggangan, dimana jika pada proses pemanggangan reaksi gas-solid lebih kompleks terjadi antara padatan dan atmosfer dari tungku. (Sugiono, 2002)

Produk dari proses kalsinasi biasanya disebut secara umum sebagai kalsin. Kalsinasi diproses dalam sebuah tungku atau reaktor seperti furnace, rotary kiln, dan tungku perapian ganda. Semakin tinggi temperatur kalsinasi semakin besar ukuran partikel. Ini disebabkan karena proses kalsinasi akan menyebabkan reaksi zat padat, pengkristalan dan terjadi peleburan sehingga ikatan akan terlepas. Kalsinasi dilakukan pada suatu bahan untuk memutus ikatan molekul antar senyawa pada bahan tersebut. (Wang, 2003)

2.7 Hasil Penelitian Sebelumnya

Berikut akan ditunjukkan beberapa penelitian yang sudah dilakukan dan menjadi acuan dalam penelitian yang kami lakukan

1. Pada tahun 2005 Gao dkk melakukan sintesis α -MnO₂ *nanowire* menggunakan prekursor 1mmol KMnO₄ dan 1 mmol NH₄Cl pada proses sintesisnya menggunakan metode hydrothermal pada temperatur 140°C selama 24 jam didapatkan α -MnO₂ dengan morfologi *nanowire* dengan panjang mencapai 6-10 μ m dan tebal 30nm

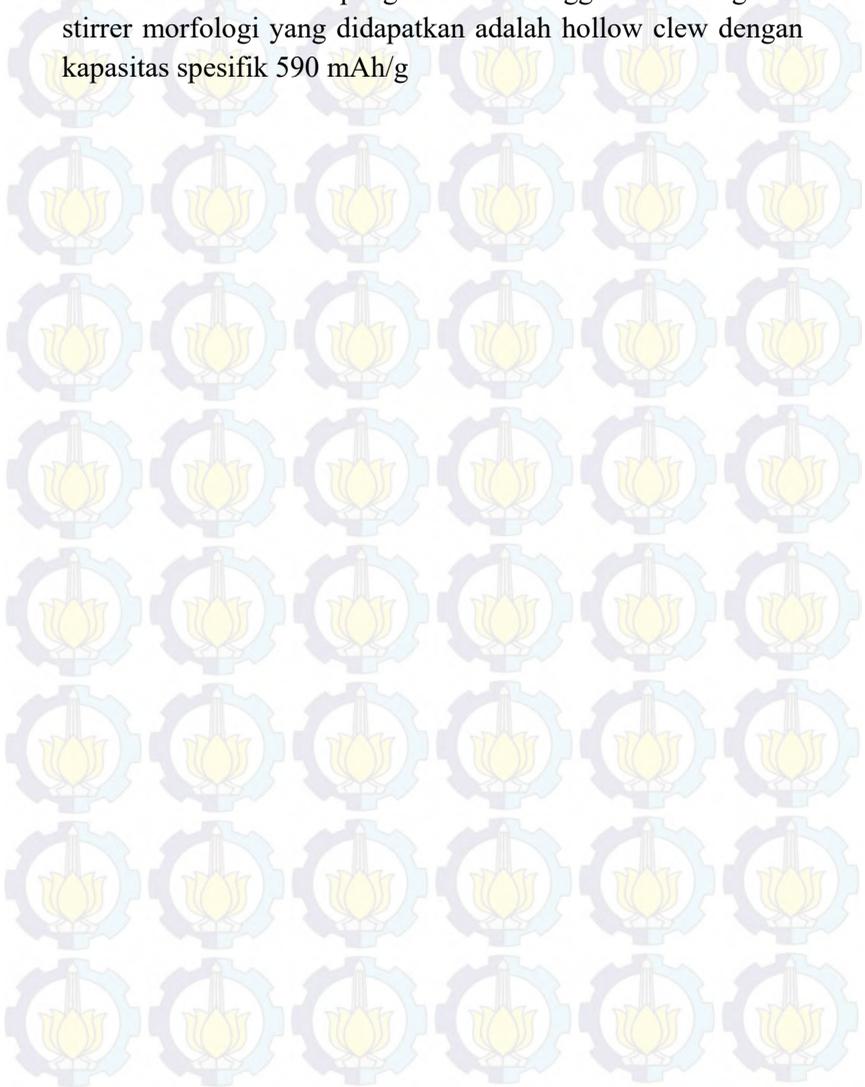


2. Yi Zhang dkk pada tahun 2013 melakukan sintesis material anoda dalam bentuk komposit yaitu graphene/ α -MnO₂. Prekursor yang digunakan adalah Graphene Okside dan α -MnO₂ di sintesis menggunakan prekursor KMnO₄ 0.158gram yang di larutkan kedalam 0.001 M MnSO₄ dalam keadaan ter aduk menggunakan magnetik stirrer. Proses sintesis menggunakan metode hydrothermal pada temperatur 150°C selama 15 jam. Pada penelitian ini dihasilkan α -MnO₂ nanowire yang bersesuaian dengan JCPDS 044-0141 yang berdimensi panjang 5-10 μ m dan tebal 40-50nm dengan kapasitas discharge spesifik 998 mAh/g selama 60 siklus
3. Shu Jing Ee dkk pada tahun 2010 telah melakukan penelitian dengan menumbuhkan MnO₂ pada template carbon nanotube untuk menghasilkan anoda dengan kemampuan untuk menahan ekspansi volume saat reaksi redoks. Prekursor yang digunakan dalam mensintesis α -MnO₂ adalah KMnO₄ dan NH₄Cl dengan metode Hydrothermal pada temperatur 150°C selama 24 jam. Pada penelitian ini dihasilkan α -MnO₂ yang memiliki dimensi panjang >10 μ m dan tebal mencapai 20nm dengan kapasitas spesifik 928 mAh/g dengan siklus charge discharge 50 kali
4. Lili Feng dkk pada tahun 2014 mensintesis MnO₂ microparticle dengan morfologi urcin dan cadice-clew. Menggunakan prekursor 1.70g MnSO₄.H₂O yang di larutkan kedalam 15-mL air suling dan ditambahkan K₂S₂O₈ larutan tersebut kemudian di aduk menggunakan magnetic stirrer dan untuk proses sintesisnya digunakan metode hidrothermal pada temperatur 110°C selama 6 jam. Pada penelitian ini didapatkan α -MnO₂ morfologi urcin dan cadice dengan ukuran diameter mencapai 2-4 μ m kapasitas spesifiknya adalah 600mAh/gram
5. Zhang Lei-Lei dkk melakukan sintesis α -MnO₂ dengan morfologi hollow clew menggunakan prekursor 0.6gam



Laporan Tugas Akhir
Jurusan Teknik Material dan Metalurgi

KMnO_4 dan 1.1g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan metode pencampuran biasa dan kombinasi pengadukan menggunakan magnetic stirrer morfologi yang didapatkan adalah hollow clew dengan kapasitas spesifik 590 mAh/g



BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan Penelitian

3.1.1 Bahan Penelitian

1. *Potassium Permanganate* (KMnO_4)
Dalam bentuk serbuk
2. *Ammonium Bromide* (NH_4Br)
Dalam bentuk serbuk
3. *Lithium Hexafluorophosphate* (LiPF_6)
Sebagai elektrolit pada pengujian *electrochemical Performance*
4. Lithium Metal
Sebagai *counter electrode*.
5. *Acetylene Black* dalam bentuk serbuk berwarna hitam sebagai *conductive agent* (TOB New Energy)
6. *Copper foil*
Sebagai *current collector*.
7. Carboxy methyl Cellulose (CMC) dalam bentuk serbuk berwarna putih sebagai binder/pengikat (TOB New Energy)
8. Air Suling/Aquades (H_2O)

3.1.2 Peralatan dan Pengujian

Peralatan yang digunakan pada percobaan ini adalah

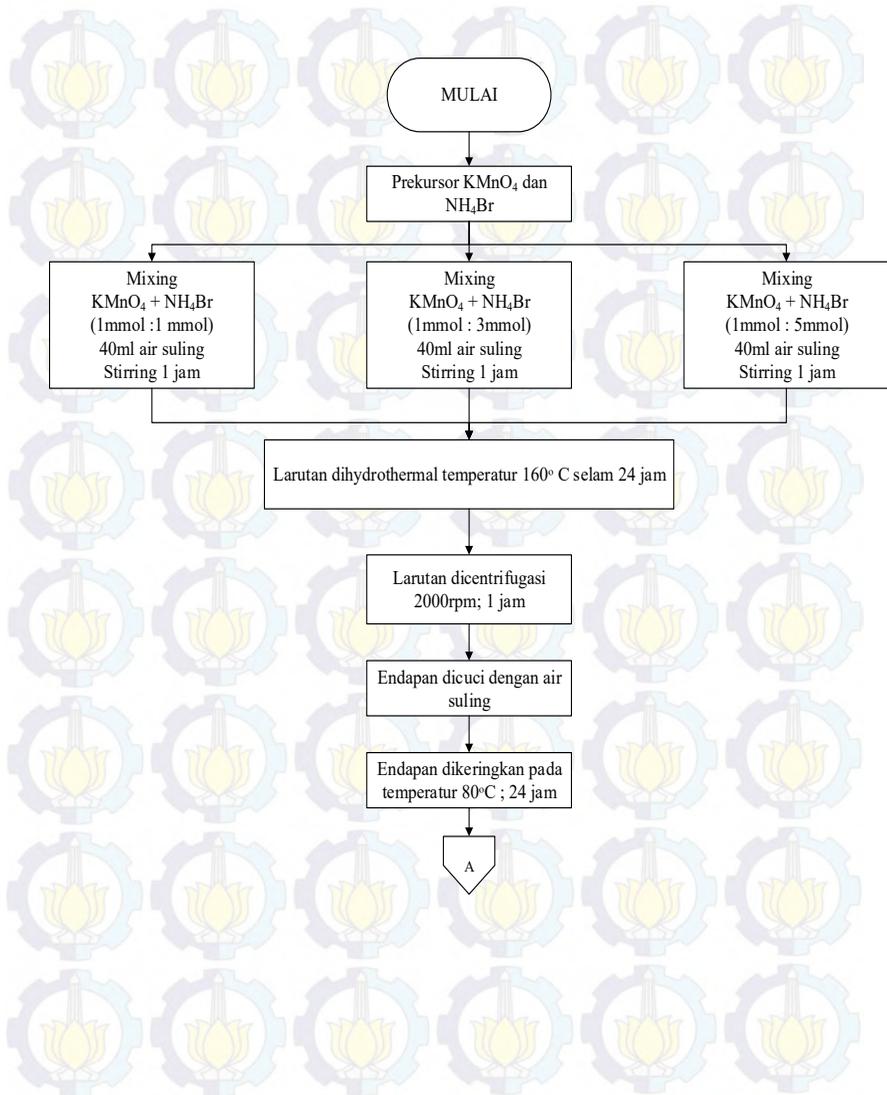
1. *Autoclave*
Alat ini digunakan untuk proses *hydrothermal*
2. Neraca Analitik
Alat ini digunakan untuk menimbang massa dari bahan-bahan penelitian seperti KMnO_4 dan NH_4Br
3. Kaca Arloji
Digunakan sebagai tempat penimbangan bahan-bahan saat proses penelitian

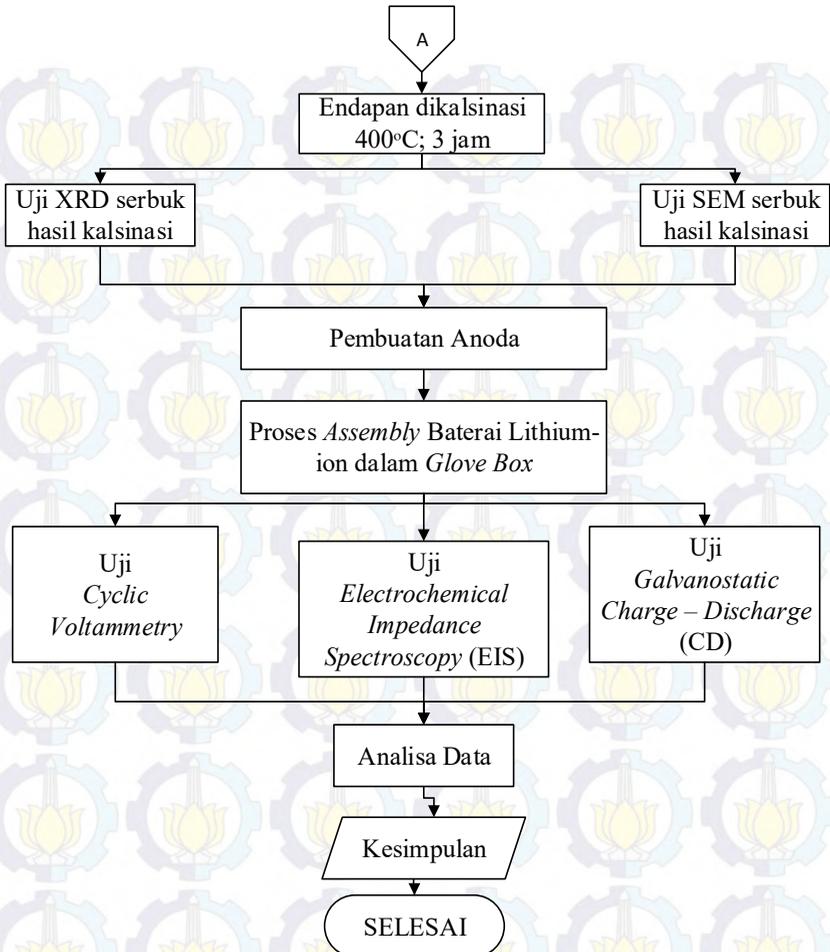


4. *Mortar dan pestle*
Digunakan sebagai penghancur dan menghaluskan serta pencampuran dalam proses penelitian
5. *Beaker Glass*
Digunakan sebagai wadah untuk melarutkan bahan dalam proses penelitian
6. Gelas Ukur
Digunakan untuk mengukur volume larutan.
7. Spatulla
Digunakan sebagai pengaduk dalam proses penelitian
8. *Hot plate with magnetic stirrer*
Alat ini digunakan untuk mencampur dan mengaduk lautan agar menjadi homogen
9. *Crucible*
Digunakan sebagai wadah hasil specimen hasil sintesis hidrotermal dalam proses kalsinasi.
10. *Muffle furnace*
Digunakan sebagai pemanas dalam proses hidrotermal dan proses pengeringan
11. Solder
Digunakan untuk menyolder rangkain test
12. Kawat tembaga yang berfungsi sebagai penghubung antara sampel dengan penjepit kabel elektroda kerja
13. *Electrode platina sebagai counter electrode*
14. *Saturated Calomel Electrode (SCE) sebagai reference electrode*
15. *Stainless steel mesh sebagai current collector*
16. Alat uji karakterisasi morfologi dan struktur material
 - a. *Scanning Electron Microscope (SEM)* : FEI S-50
 - b. *X-Ray Diffraction (XRD)* : X'pert Pro PANalytical
17. Alat uji *electrochemical performance*
 - a. *Galvanostatic charge-discharge*
 - b. *Cyclic Voltametric (CV)*
 - c. *Electrochemical Impedance SpectroscopyG*



3.2 Diagram Alir Penelitian





Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian



3.3 Metode Penelitian

Dalam penelitian ini dilakukan beberapa tahapan penelitian dalam mensistesis material anoda baterai ion litium berupa MnO_2 . Adapun tahapan-tahapan tersebut diantaranya :

3.3.1 Preparasi prekursor

Pada proses sintesis $\alpha\text{-MnO}_2$ *nanowire* digunakan dua prekursor diantaranya adalah potassium permanganate (KMnO_4) dan ammonium bromide (NH_4Br). Pada penelitian ini akan di analisis pengaruh konsentrasi NH_4Br terhadap morfologi dan performa elektrokimia anoda MnO_2 yang diperoleh setelah melalui proses *hydrothermal*. Dalam hal ini digunakan variasi NH_4Br yaitu 1mmol, 3mmol dan 5 mmol dengan konsentrasi KMnO_4 1 mmol yang dilarutkan dalam air suling (aquades) 40ml dengan bantuan *magnetic stirrer* sebagai pengaduknya. Untuk informasi lebih jelas dapat diperhatikan gambar 3.2 berikut

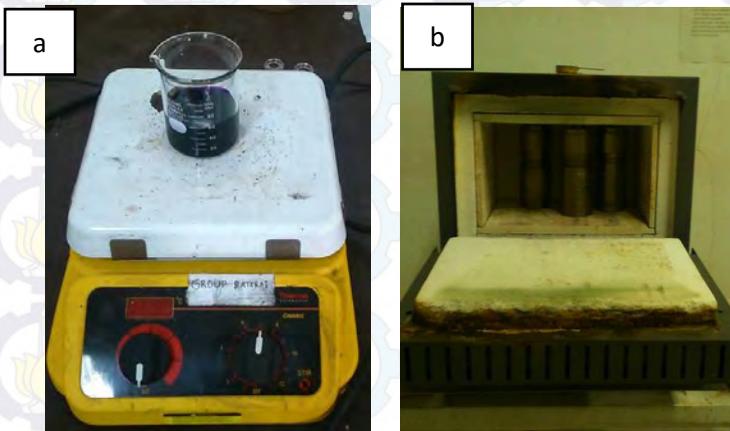


Gambar 3.2 Serbuk potassium permanganate (KMnO_4) serbuk & ammonium bromide (NH_4Br)



3.3.2 Proses Hydrothermal

Proses sintesis anoda MnO_2 Nanowire adalah dengan mencampurkan precursor $KMnO_4$ dengan NH_4Br . Tujuannya adalah mereduksi $KMnO_4$ dengan menggunakan pereduksi ringan berupa NH_4Br . $KMnO_4$ dilarutkan terlebih dahulu kedalam 40 ml air suling (aquades) dalam kondisi teraduk dalam *magnetic stirrer* kemudian di masukan NH_4Br dengan variasi konsentrasi : 1mmol, 3mmol dan 5mmol dan dibiarkan teraduk selama 1 jam. Hasil yang didapat kemudian dimasukan kedalam *teflon-lined autoclave* dan dipanaskan hingga temperature 160 °C dan di *holding* selama 24 jam. Kemudian di dinginkan, setelah itu dilakukan pengendapan menggunakan alat centrifuge dan di bilas menggunakan air suling. Kemudian endapan yang didapat di keringkan hingga temperature 80 °C



Gambar 3.3 proses pengadukan (a); dan proses hydrothermal (b)



Gambar 3.4 Proses pengadukan campuran prekursor (a); memasukan autoclave kedalam furnace (b) dan hasil hidrotermal dari variasi NH_4Br 1mmol, 3mmol dan 5 mmol (c)

3.3.3 Proses Kalsinasi

Proses kalsinasi dilakukan dengan tujuan untuk melepaskan gugus OH, menguapkan sisa pelarut dan membentuk fasa MnO_2 . Proses kalsinasi dilakukan pada temperature $400\text{ }^\circ\text{C}$ selama 3 jam.



Gambar 3.4 Serbuk MnO_2 hasil sintesis *hydrothermal* setelah kalsinasi dengan variasi NH_4Br (a) 1mmol; (b) 3mmol dan (c) 5mmol



3.3.4 Pembuatan Slurry Anoda α - MnO_2 nanowire

Serbuk hasil kalsinasi kemudian dipersiapkan untuk membuat *slurry* atau material aktif dalam anoda yang akan diuji performa elektrokimianya. Adapun *slurry* yang dimaksud adalah campuran dari serbuk MnO_2 hasil kalsinasi sebanyak 80% dari berat total *slurry* yang ingin dibuat, 15 % carbon black sebagai conducting material dan 5 % *carboxy methyl cellulose* (CMC) sebagai binder agar *slurry* mampu menempel pada *copper foil* sebagai *current collector*. Seluruh bahan kemudian dicampurkan menggunakan mortar berbahan agate dan di tumbuk hingga homogen. Selama proses penumbukan, campuran tersebut kemudian ditetesi air suling secukupnya sebagai pelarut binder sehingga terjadi *curing*. *Slurry* tersebut kemudian di aplikasikan pada *copper foil* yang kemudian di keringkan pada furnace selama 80°C selama 12 jam.



Gambar 3.5 Bahan utama pembuatan *slurry*, carboxy methyl cellulose (CMC) (a); carbon black (b) dan lembaran anoda yang telah diaplikasikan pada *copper foil* (c)

3.3.5 Assembly Baterai Ion Lithium (*half cell*)

Sebelum dilakukan pengujian performa elektrokimia berupa *cyclic voltammetry*, *galvanostatic charge-discharge* dan *electrochemical impedance* maka anoda dirangkai kedalam baterai dengan cara sebagai berikut



1. Mempersiapkan bahan anoda yang akan diuji dalam hal ini MnO_2 yang telah dioleskan pada *copper foil*. Copper foil akan berfungsi sebagai current collector
2. Mempersiapkan larutan $LiPF_6$ 1 M sebagai elektrolit
3. Mempersiapkan *Casing coin cell* tipe CR2023
4. Proses assembly dilakukan pada glove box dengan kondisi atmosphere argon, yang bertujuan agar tidak terjadi oksidasi pada bahan yang akan di rangkai
5. Melakukan clamping pada baterai yang telah dirangkai menggunakan mesin hidrolik

3.4 Pengujian Karakterisasi Material

3.4.1 X-ray Diffraction (XRD)

Pada penelitian ini unntuk mengetahui fasa yang terbentuk pada sampel maka dilakukan pengujian XRD menggunakan instrument PANAnalytical dengan *range* sudut 10° - 90° dan menggunakan panjang gelombang $CuK\alpha$ sebesar 1.54056 \AA yang dilakuka di jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS. Sebelum dilakukan pengujian XRD dilakukan preparasi terhadap sampel berupa digerus terlebih dahulu menggunakan mortar agar didapatkan ukuran yang homogen, kemudian sampel diletakan di tengah-tengah *plate* agar tepat pada titik fokus hamburan sinar-X .

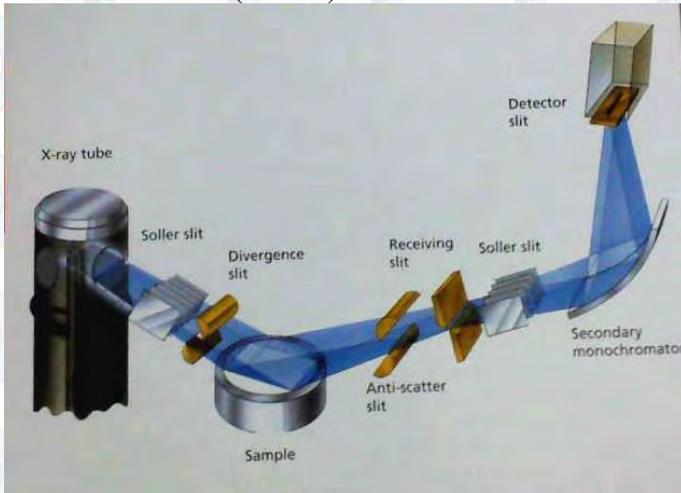
Secara umum prinsip kerja XRD ditunjukkan oleh Gambar 3.6 pengujian XRD. Generator tegangan tinggi berfungsi sebagai catu daya sumber sinar-X

1. Sampel berbentuk serbuk diletakkan diatas tatakan (*palate*) yang dapat diatur.
2. Berkas sinar-x didifraksikan oleh sampel dan difokuskan melewati celah, kemudan masuk ke alat pencacah. Apabila sampel berputar sebesar 2θ maka alat berputar sebesar θ .
3. Pola difraksi sinar-x direkam dalam bentuk kurva intensitas terhadap sudut difraksi.

Untuk menentukan fasa yang terbentuk dapat dilakukan dengan metode pencocokan terhadap difraksi acuan. Pada penelitian ini



digunakan data standar yang diperoleh melalui Joint Committee of Powder Diffraction Standart (JCPDS).



Gambar 3.6 Skema kerja *X-Ray Diffraction* (XRD)

Melalui bantuan *software highscore plus* pertama dilakukan pencarian puncak-puncak difraksi dari sampel (search peak), kemudian dilakukan pencocokan terhadap JCPDS referensi dalam hal ini adalah JCPDS No. 00-044-0141. Akan terlihat puncak yang bersesuaian terhadap acuan, dan apabila ditemukan puncak lain dengan intensitas tinggi namun tidak bersesuaian dengan acuan dapat dikatakan ada suatu pengotor yang harus diidentifikasi.

3.4.2 Scanning Electron Microscop (SEM)

Pada penelitian ini menggunakan mesin SEM Inspect S50 menggunakan energy 20 kV dan diambil foto morfologi dengan perbesaran 5000x, 15000x dan 25000x. Preparasi specimen dilakukan dengan cara digerus menggunakan mortar. Pengujian SEM



dilakukan di laboratorium karakterisasi jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS.

SEM (*Scanning Electron Microscope*) adalah salah satu jenis mikroskop electron yang menghasilkan gambar dari sampel dengan menggunakan electron yang terfokuskan. Electron berinteraksi dengan electron pada sampel, menghasilkan beberapa jenis sinyal yang dapat dideteksi dan mengandung informasi tentang topografi permukaan sampel dan komposisinya. Mengamati permukaan pada dengan perbesaran $M= 10-100000 X$, resolusi permukaan hingga kedalaman 3-100 nm. Prinsip kerja dari SEM adalah sebagai berikut:

1. Sebuah pistol elektron memproduksi sinar elektron dan dipercepat dengan anoda.
2. Lensa magnetik memfokuskan elektron menuju ke sampel.
3. Sinar elektron yang terfokus memindai (scan) keseluruhan sampel dengan diarahkan oleh koil pemindai.
4. Ketika elektron mengenai sampel maka sampel akan mengeluarkan elektron baru yang akan diterima oleh detektor dan dikirim ke monitor (CRT).



Gambar 3.7 Alat SEM

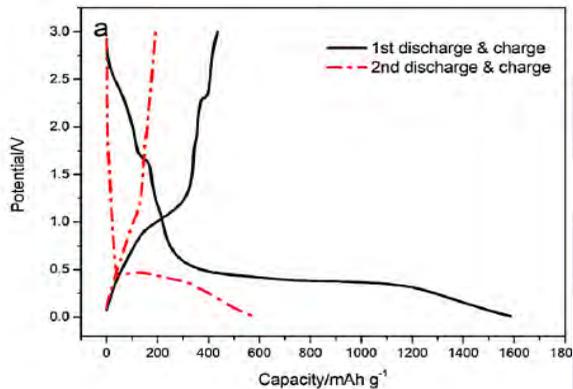


3.5 Pengujian Performa Elektrokimia

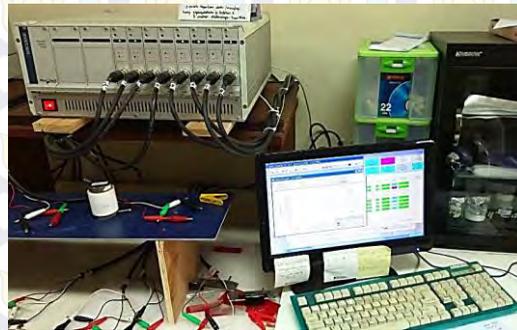
3.5.1 Galvanostatic charge/discharge

Pengujian *charge/discharge* dilakukan di Laboratorium Baterai Lithium, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia - Fisika (LIPI – Fisika) menggunakan alat *Automatic Battery Cycler* WonATech WBCS3000. Pada penelitian ini dilakukan pengujian sebanyak 100 cycle dengan *C-rate* yaitu 0.5 C

Pengujian *charge discharge* digunakan untuk mengetahui kemampuan suatu material untuk menyimpan energi. Kapasitas energi atau muatan dinyatakan dalam satuan mAh/gr. Tes *charge-discharge* dilakukan dengan kepadatan arus konstan. Kapasitas (Q) dapat dihitung berdasarkan waktu *charge discharge* menggunakan rumus $Q = I \times t$, dimana I adalah kerapatan arus dan t adalah waktu. Pengaturan waktu dibagi menjadi 2 yaitu T1 sebagai waktu *charging*, dan T1 sebagai waktu *discharging*. Kemudian ΔT untuk mengatur waktu jeda antara *charging* dan *discharging*. Pengaturan dari ΔT diperlukan untuk mengamati tegangan dari baterai V_{ocv} . Kemudian didapatkan pengamatan rekaman waktu (t / ms), arus (i / Ma), dan tegangan (V / volt). Dari grafik itu dihasilkan grafik utama yang menunjukkan hasil dari proses *charge - discharge* yang menampilkan hubungan potensial (V / volt) dan waktu (t / ms) seperti yang terlihat pada Gambar . Pengujian *charge – discharge* dilakukan di Lembaga Ilmu



Gambar 3.8 Contoh grafik hasil pengujian *charge discharge* α - MnO_2 nanowire



Gambar 3.9 Mesin pengujian *charge – discharge* dan CV Wonatech WBCS3000

3.5.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Pengujian EIS pada penelitian ini dilakukan dengan mesin HIOKI resistance meter RM3544 yang dilakukan di pusat studi fisika LIPI, Serpong dengan range frekuensi 0,1 – 20000 Hz

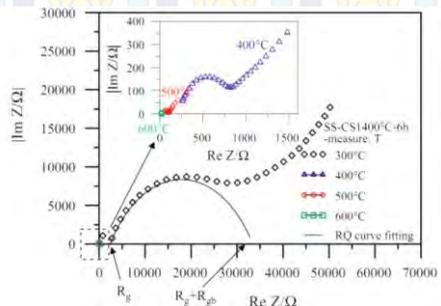


Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) adalah suatu metode untuk menganalisa suatu elektroda terhadap sinyal potensial AC pada amplitudo rendah (~ 10 mV) dengan frekuensi 0,1 – 20000 Hz dari rentang frekuensi yang sangat lebar.

Prinsip kerja alat ini adalah awalnya investigasi karakteristik listrik reaksi dalam elektrokimia menggunakan potensial DC sebagai signal pengukuran. Namun penggunaan signal DC ini menyebabkan kondisi sistem elektrokimia yang teramati tidak berada pada fasa kesetimbangan reaksi sesungguhnya akibat potensial DC telah mengubah potensial reaksi yang terjadi. Dan informasi yang terekam pun merupakan kolektifitas seluruh kontribusi individual, sehingga kontribusi dari tiap individu yang merupakan parameter internal dinamik reaksi elektrokimia tidak dapat diekstrak dari data dengan signal DC ini. Kemudian dicoba dengan menumpangkan signal AC pada tegangan DC



(a)



(b)

Gambar 3.10 Gambar (a) Alat EIS, HIOKI RM3544 (b) Hasil kurva dari pengujian spektroskopi impedansi elektrokimia dari sistem baterai lithium (Hong - Yi Cheng, 2011)



AC *impedance spectroscopy* merupakan teknik yang sangat bagus untuk menentukan parameter kinetik dari proses elektroda termasuk didalam elektrolit, pasivasi layer, charge transfer, dan Li^+ diffusion. *Charge-transfer resistance* (R_{ct}) salah satu parameter yang penting untuk mengkarakterisasikan kuantitatif kecepatan sebuah reaksi elektroda. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan signal perturbasi AC yang ditumpangkan pada tegangan DC bias, sehingga tidak mengganggu kesetimbangan dari reaksi elektrokimia sel. Spektrum frekuensi yang dibangkitkan akan mengidentifikasi perubahan impedansi kompleks yang terkait dengan reaksi elektrokimia yang terjadi, yang menginterpretasikan gejala dinamika internal reaksi elektrokimia. Biasanya, resistansi charge-transfer yang besar menunjukkan reaksi elektrokimia yang lambat. R_{ct} dapat dihitung dari *electrochemical impedance spectroscopy* dengan nilai sama dengan diameter setengah lingkaran didalam region medium-frekuensi,

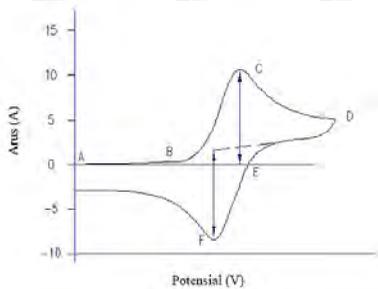
3.5.3 Cyclic Voltametry (CV)

Pengujian cyclic voltammetry dilakukan di pusat studi fisika LIPI, serpong menggunakan alat voltammetry AutoLab PGSTAT tipe 302N Metrohm. *Pure* lithium digunakan sebagai elektroda pembanding, LiPF_6 sebagai elektrolit dan *copper foil* sebagai elektroda pembantu. Initial voltage dan cut-off voltage dari 0.0-3.0 volt dengan *scan rate* 0.1 mV/s

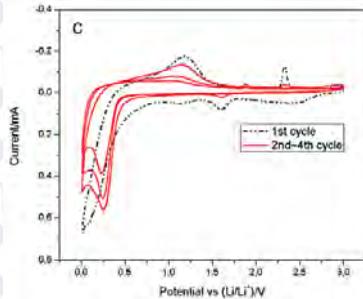
Prinsip kerja adalah dengan memberikan potensial tertentu pada elektroda kerja, maka akan diketahui arus yang terjadi. Plot antara arus yang diukur dengan potensial kerja yang diberikan disebut *voltammogram*. Arus yang dihasilkan dari reaksi reduksi disebut arus katodik dan arus yang dihasilkan dari reaksi oksidasi disebut arus anodik. Berdasarkan potensialnya, CV dilakukan sapuan bolak-balik sehingga informasi reduksi dan oksidasi dapat diketahui dengan baik. Dimulai dengan tanda polaritas negatif. Pada titik B potensial menjadi semakin negatif sehingga analit pada elektroda kerja dapat direduksi, ditandai dengan munculnya arus



katodik. Proses reduksi berlangsung hingga hampir semua analit tereduksi, ditandai dengan munculnya puncak arus katodik pada titik C. Arus akan berkurang hingga mencapai titik D, dan tanda polaritas negatifnya mulai berkurang. Arus katodik terus berkurang hingga potensial mencapai titik E, kemudian arus katodik mulai dominan. Pada titik F arus anodik akan bertambah dengan berkurangnya konsentrasi analit yang tereduksi. Arus anodik berkurang dari puncak hingga kembali kepotensial awal.



(a)



(b)

Gambar 3.11 (a) *Voltamogram* hubungan arus terhadap potensial (b) Contoh grafik CV α - MnO_2 nanowire (Yi Zang, 2013)



Gambar 3.13 Alat cyclic voltammetry AutoLab PGSTAT tipe 302N Metrohm

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Sintesa α -MnO₂

Baterai lithium-ion adalah salah satu media penyimpanan energi yang masih terus berkembang hingga saat ini. Lithium sangat digemari karena memiliki propertis yang bagus. Memiliki kapasitas volumetrik dan gravimetrik yang besar, potensial kerja hingga 3.7V, tidak memiliki efek memori dan *self-discharge* yang hanya mencapai 10% per bulan.

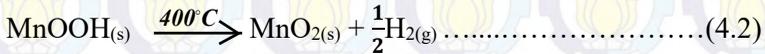
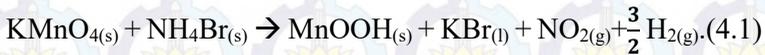
Pada perkembangan perangkat elektronik yang semakin pesat memaksa peneliti untuk mengembangkan baterai yang mampu memenuhi kebutuhan pasar, seperti baterai yang mampu memiliki *charging rate* yang tinggi tanpa mengalami degradasi struktur kristal, maka dari itu dilakukan rekayasa terhadap bahan elektroda dari pada baterai ion lithium. MnO₂ adalah salah satu kandidat material yang cocok digunakan sebagai elektroda. MnO₂ memiliki *polymorph* yang berbeda, dan yang saat ini banyak diteliti adalah α -MnO₂. α -MnO₂ tersusun atas MnO₆ oktahedral dengan *sharing edge* diantara octahedral lainnya. Sharing edge ini membentuk suatu tunnel berukuran 2x2 sharing edge oktahedral yang berfungsi sebagai *active site* bagi Li⁺. Kemudian peneliti juga mulai melakukan rekayasa terhadap morfologi MnO₂ yang bertujuan untuk memberikan *diffusion-path* yang pendek dan luas permukaan yang besar pada proses interkalasi ion lithium.

Sintesa alpha mangan dioksida (α -MnO₂) menggunakan prekursor serbuk potasium permanganat (KMnO₄) dan ammonium bromide (NH₄Br) di campur kedalam 40ml air suling dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer*, Setelah proses *stirring* larutan dimasukkan kedalam *teflon-lined autoclave* untuk selanjutnya dilakukan *hydrothermal*. setelah proses *hydrothermal*, larutan di setrifugasi untuk mendapatkan endapan yang kemudian dicuci menggunakan air suling sebanyak 2 kali



dengan tujuan melarutkan pengotor. Endapan kemudian di keringkan menggunakan muffle furnace selanjutnya dilakukan kalsinasi.

Pada penelitian ini proses hydrothermal dilakukan dalam wadah tertutup berupa autoclave, pada furnace dengan lingkungan udara pada temperature 160°C selama 24 jam. Pembentukan MnO₂ nanowire dapat dilakukan dengan metode *hydrothermal* yang ditunjukkan pada persamaan 4.1. berdasarkan persamaan 4.1 air yang digunakan untuk melarutkan sampel tidak ikut bereaksi pada saat hydrothermal melainkan hanya bertindak sebagai medium reaksi. Hasil XRD pada sampel yang belum di kalsinasi menunjukkan bahwa belum terbentuk fasa MnO₂ . kemudian untuk mendapatkan fasa MnO₂ dilanjutkan dengan kalsinasi pada temperature 400°C selama 3 jam ditunjukkan oleh persamaan 4.2.



Gambar 4.1 Hasil pengamatan visual serbuk setelah proses kalsinasi dengan variasi penambahan NH₄Br (a) 1mmol (b) 3mmol (c) 5mmol.

Variasi yang dilakukan pada penelitian ini adalah penambahan konsentrasi NH₄Br yang ditunjukkan pada gambar 4.1. Pengamatan makro dilakukan pada serbuk yang sudah melalui proses kalsinasi. Tidak tampak perbedaan fisik yang jelas pada

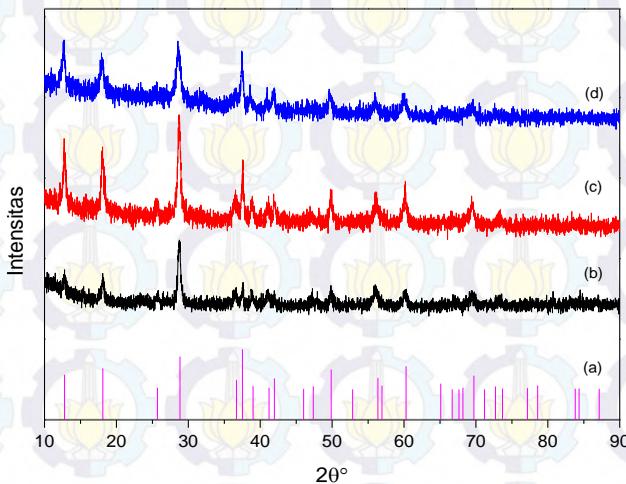


perbesaran makro baik dari segi warna antara ketiga sampel tersebut

4.2 Karakterisasi α -MnO₂

4.2.1 Analisa Hasil Karakterisasi *X-ray Diffraction* (XRD)

Pengujian difraksi sinar-x dilakukan dengan mengambil serbuk MnO₂ hasil sintesis yang sudah dikalsinasi, kemudian diuji menggunakan alat XRD *PANalytical* dengan range sudut 10° - 90° menggunakan panjang gelombang CuK α sebesar 1.54060 Å. Kemudian identifikasi fasa dilakukan menggunakan software *High Score Plus* untuk menentukan persentase kecocokan puncak difraksi yang muncul terhadap acuan JCPDS No. 00-044-0141, dan untuk menentukan fasa pada setiap puncak difraksi, dilakukan *matching* secara manual dengan membandingkan puncak difraksi yang muncul dengan acuan.



Gambar 4.2 Pola difraksi serbuk α -MnO₂ dengan acuan (a) JCPDS No.44-0141 dan variasi konsentrasi NH₄Br (b) 1mmol (c) 3mmol dan (d) 5 mmol



Berdasarkan metode pencocokan manual terhadap puncak difraksi yang muncul dengan acuan dapat disimpulkan ketiga sample yang diujikan memiliki kesesuaian dengan JCPDS No. 00-044-0141 tanpa adanya puncak difraksi pengotor, yang berarti seluruh sample adalah α -MnO₂ dengan struktur kristal tetragonal.

Untuk mendukung hipotesis bahwa penggunaan NH₄Br dalam proses sintesis dapat menghasilkan fasa α -MnO₂ maka dihitung parameter kisi sampel yang telah di uji XRD dan kemudian di bandingkan dengan parameter kisi yang tertera pada JCPDS. α -MnO₂ memiliki struktur kristal tetragonal dengan parameter kisi $a=b \neq c$, setelah dihitung menggunakan persamaan 4.3 maka didapatkan nilai a,b,c untuk setiap sampel .

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots\dots(4.3)$$

Nilai d pada persamaan 4.3 didapat dari sampel, nilai h,k,l di dapat dari JCPDS acuan dengan peak yang bersesuaian dengan sampel pengujian. Setelah dilakukan perhitungan maka didapatkan parameter kisi dari ketiga sampel yang ditunjukkan pada table 4.1

Tabel 4.1 Pengaruh konsentrasi NH₄Br terhadap parameter kisi α MnO₂ hasil sintesa

Parameter Kisi	JCPDS 00-044-0141	NH ₄ Br 1mmol	NH ₄ Br 3mmol	NH ₄ Br 5mmol
a=b	9.7847	9.837	9.835	9.863
c	2.8630	2.850	2.850	2.860

Berdasarkan hasil yang diperoleh terlihat parameter kisi dari sampel sangat bersesuaian dengan JCPDS hanya mengalami sedikit pelebaran pada nilai a dan b.

Untuk mengetahui ukuran kristal (D), dilakukan perhitungan menggunakan data dari puncak difraksi tertinggi yang kemudian diolah menggunakan formula *Scharrer* pada Persamaan 4.4

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \dots\dots\dots(4.4)$$



dimana D adalah ukuran kristal (\AA), λ merupakan panjang gelombang $\text{CuK}\alpha$ pada instrumen PANanalytical yaitu sebesar 1.54056 \AA . B adalah lebar setengah puncak dari puncak difraksi tertinggi.

Data hasil perhitungan ukuran Kristal ketiga sampel dapat dilihat pada table 4.1. Berdasarkan data tersebut terlihat pengaruh penambahan konsentrasi NH_4Br menyebabkan ukuran kristal menurun. Ketika konsentrasi NH_4Br 3mmol ukuran kristal hanya berkurang 0.014 nm , ketika konsentrasinya dinaikan menjadi 5 mmol ukuran partikel menurun drastis menjadi 25.35 nm atau dapat dikatakan mengalami penurunan sebesar 19.88 nm .

Tabel 4.2 Hasil perhitungan ukuran kristal (D) terhadap penambahan konsentrasi NH_4Br

T(°C)	NH_4Br (mmol)	FWHM	B(rad)	θ	Cos θ	D (nm)
160	1	0.2007	0.00316 43971	14.431	0.9684	45.243
	3	0.2007	0.00316 43971	14.370	0.9687	45.229
	5	0.3346	0.00564 261771	14.260	0.9691	25.354

Ukuran Kristal ini pada umumnya akan berpengaruh terhadap hasil pengujian performa elektrokimia dari sampel yang akan dijadikan anoda.

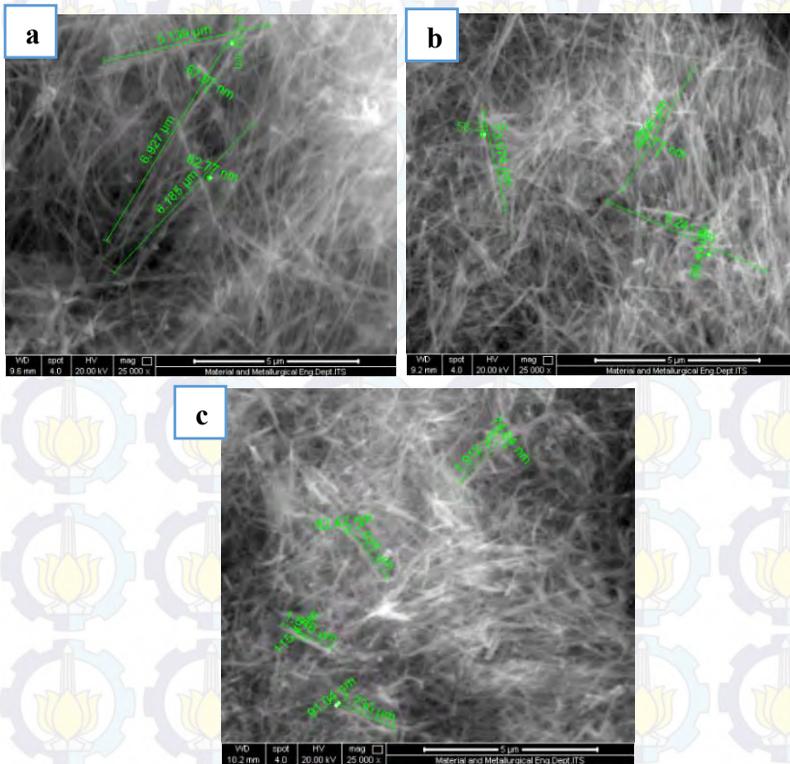
Berdasarkan puncak difraksi ketiga dari variasi penambahan NH_4Br pada Gambar 4.2, konsentrasi NH_4Br 3mmol menunjukkan puncak difraksi tajam dengan intensitas yang paling tinggi. Hal tersebut mengindikasikan MnO_2 yang disintesis menggunakan NH_4Br 3 mmol memiliki fasa kristalin yang lebih banyak (Tomoki, 2000)

4.2.2 Analisa Morfologi $\alpha\text{-MnO}_2$ terhadap pengaruh konsentrasi NH_4Br menggunakan *scanning electron microscope* (SEM)

Untuk mendapatkan informasi mengenai morfologi mikro, dilakukan pengujian dengan menggunakan *scanning electron microscope*



(SEM). Pengujian ini bertujuan untuk mengetahui apakah pengaruh penambahan NH_4Br pada proses sintesis $\alpha\text{-MnO}_2$ melalui proses *hydrothermal*, mampu membentuk morfologi *nanowire*. menurut M.T Bojork (2002) *nanowire* didefinisikan sebagai semua material dalam bentuk solid dengan diameter kurang dari 100nm.



Gambar 4.4 Hasil uji SEM sampel dengan variasi konsentrasi NH_4Br (a) 1 mmol (b) 3mmol dan (c) 5mmol perbesaran 25.000x

Hasi SEM sampel MnO_2 dengan variasi konsentrasi NH_4Br saat proses sintesis *hydrothermal* dengan temperature 160°C dan waktu tahan

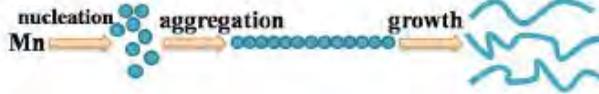


selama 24 jam menunjukkan bahwa partikel yang terbentuk adalah *nanowire*. dari gambar tersebut tampak pengaruh NH_4Br menyebabkan penurunan dimensi panjang pada *nanowire* yang terbentuk. Untuk memperjelas hasil pengukuran, maka data ditampilkan dalam bentuk table yang dapat dilihat pada Table 4.3. Pada konsentrasi NH_4Br 3 mmol terjadi sedikit pengurangan pada dimensi panjangnya sementara pada konsentrasi NH_4Br 5mmol terjadi pengurangan panjang yang sangat signifikan

Tabel 4.3 Distribusi ukuran Partikel berdasarkan hasil SEM

T. Hydrothermal (°C)	NH_4Br (mmol)	Dimensi Partikel	
		Panjang (nm)	Lebar (nm)
160	1	5000-6.900	62-81
	3	3000-5.200	58-62
	5	1.600-1.900	82-115

Berdasarkan Gambar 4.4 dan distribusi ukuran pada Table 4.3, penambahan konsentrasi NH_4Br mempengaruhi dimensi daripada morfologi yang terbentuk, semakin bertambah konsentrasi NH_4Br dapat mengurangi ukuran panjang *nanowire* yang terbentuk. Hasil dari pengujian ini bersesuaian dengan penelitian yang dilakukan oleh Gao dkk (2005), dimana ketika konsentrasi NH_4Cl ditambahkan, morfologi *nanowire* yang diperoleh semakin pendek. Tampaknya konsentrasi NH_4Br berlebih mengakibatkan terhambatnya mekanisme *aggregation* pada saat *hydrothermal*. Mekanisme pertumbuhan *nanowire* diawali dengan terjadinya *nucleation* atau pengintian, kemudian terjadi agregasi dimana antar inti yang terbentuk saling mengikat kearah memanjang kemudian terjadi pengabungan antara inti-inti yang terbentuk.

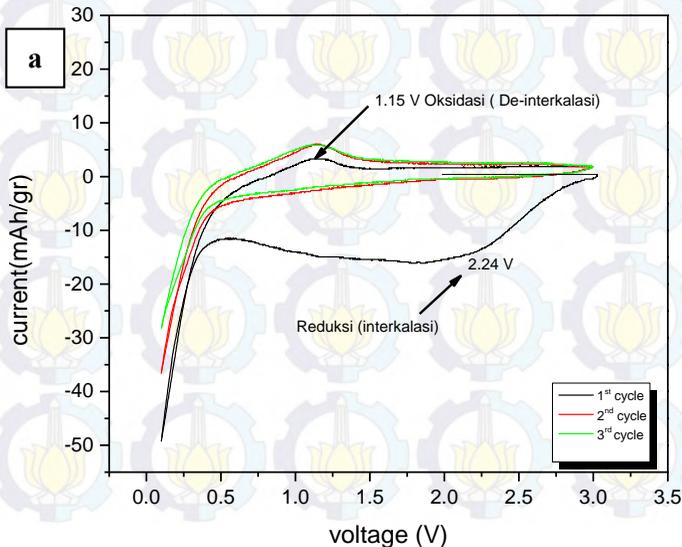


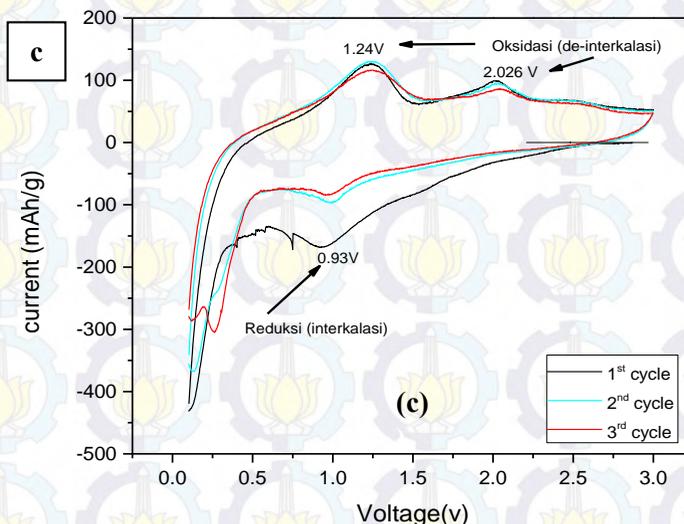
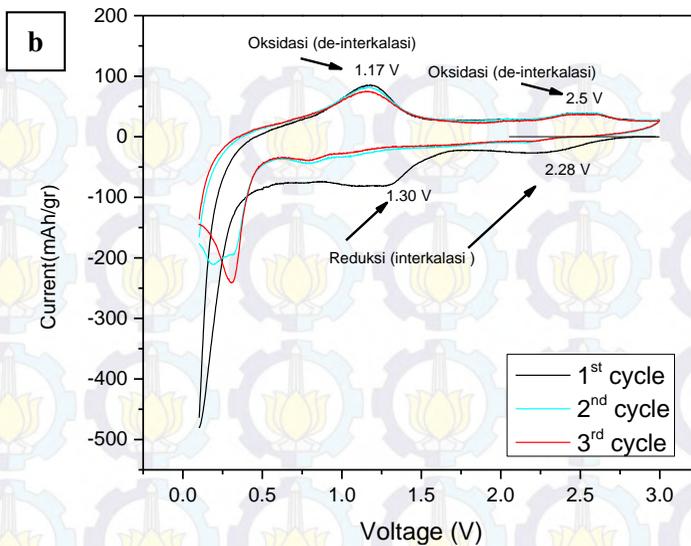
Gambar 4.5 Mekanisme pertumbuhan nanowire pada proses hydrothermal (Lili Feng et al, 2014).

4.3 Analisa Hasil Pengujian Performa Elektrokimia

4.3.1 Analisa Hasil Pengujian *Cyclic Voltammetry* (CV)

Uji CV dilakukan untuk mengetahui fenomena oksidasi dan reduksi yang terjadi pada rangkaian baterai. Reaksi katodik dan anodic pada baterai tipe CR2023 dengan variasi penambahan konsentrasi NH_4Br yaitu 1 mmol, 3 mmol dan 5 mmol. Berikut hasil pengujian CV yang ditampilkan dalam bentuk grafik yang dapat dilihat pada gambar 4.8 (a), (b) dan (c)





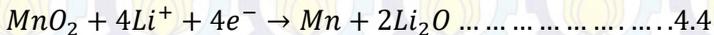
Gambar 4.6 Grafik Hasil pengujian *cyclic voltammery* (cv) dengan variasi konsentrasi NH_4Br (a) 1mmol, (b) 3mmol dan (c) 5mmol



Berdasarkan hasil pengujian CV dapat diamati grafik yang terbentuk akibat pengaruh konsentrasi NH_4Br yang disajikan pada gambar 4.8. dari gambar tersebut didapatkan informasi mengenai intensitas arus oksidasi dan reduksi, kemudian jumlah oksidasi dan reduksi setiap siklusnya dan pada grafik tersebut dapat diketahui apakah terbentuk *solid electrolyte interface* (SEI) pada permukaan elektroda dengan elektrolit yang digunakan. Menurut *Xiang JY* (2010), SEI adalah lapisan tipis berbentuk seperti gel yang mengandung oligomer berbasis etilen-oksida, LiF , Li_2CO_3 , dan lithium alkil karbonat (ROCO_2Li), selama proses discharging pertama.

Pada gambar 4.6 terlihat perbedaan intensitas arus anodic dan katodik yang terjadi pada setiap sampel. Reaksi redoks pada anoda akan mengikuti persamaan sebagai berikut :

Reduksi/interkalasi :



Oksidasi/de-interkalasi :



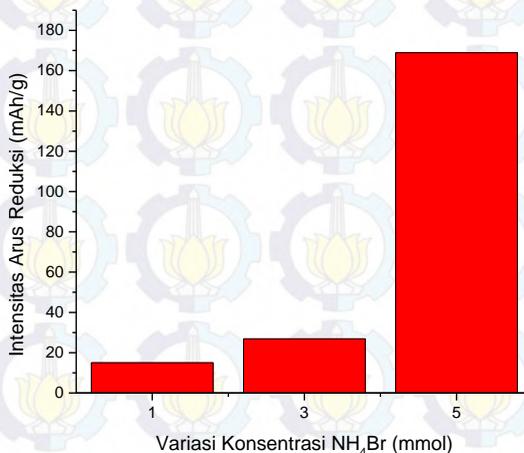
Pada sampel dengan konsentrasi NH_4Br 1mmol Gambar 4.6 (a) intensitas arus oksidasinya kurang dari 10 mAh/gr baik pada siklus pertama hingga ke 3, mengindikasikan sedikit Li^+ yang mampu dilepaskan. Reduksi pada siklus pertama terjadi pada 2.24V, MnO_2 berubah menjadi Mn, dan Li^+ masuk kedalam anoda . Puncak oksidasi terjadi pada 1.15 V yang berhubungan dengan proses *charging* baterai. Pada proses ini terjadi dekomposisi Li_2O . Pada penambahan NH_4Br 1mmol MnO_2 yang dihasilkan hanya terdapat masing-masing 1 puncak oksidasi dan reduksi pada siklus pertama, dan pada siklus ke 2 dan 3 tidak terdapat puncak reduksi , hal ini mengindikasikan terbentuk *solid electrolyte interface* (SEI) antara permukaan anoda MnO_2 dengan elektrolit LiPF_6 , menurut *Xiang JY* (2010) SEI yang terbentuk kemungkinan adalah LiF berupa film tipis seperti gel. Tidak adanya puncak reduksi pada siklus ke 2 dan 3 ini



kemungkinan adalah SEI yang terbentuk terlalu tebal dan kemungkinan yang kedua adalah SEI yang terbentuk pada saat reduksi siklus pertama tidak terdekomposisi pada proses oksidasi yang menyebabkan anoda tidak mampu menginterkalasi Li pada siklus ke 2 dan 3.

Tabel 4.3 Puncak Arus Oksidasi dan Reduksi pada pengujian Cyclic voltametri dengan variasi konsentrasi NH_4Br siklus 1

Variasi NH_4Br (mmol)	Intensitas Arus Reduksi (mAh/g)		Intensitas Arus Oksidasi (mAh/g)	
	Reduksi pertama	Reduksi kedua	Oksidasi pertama	Oksidasi kedua
1	-15	-	3.3	-
3	-26.9	-81.08	85.63	38.72
5	-168.88	-	125.89	99.00



Gambar 4.7 Grafik perbandingan puncak arus reduksi pada siklus pertama pengujian CV



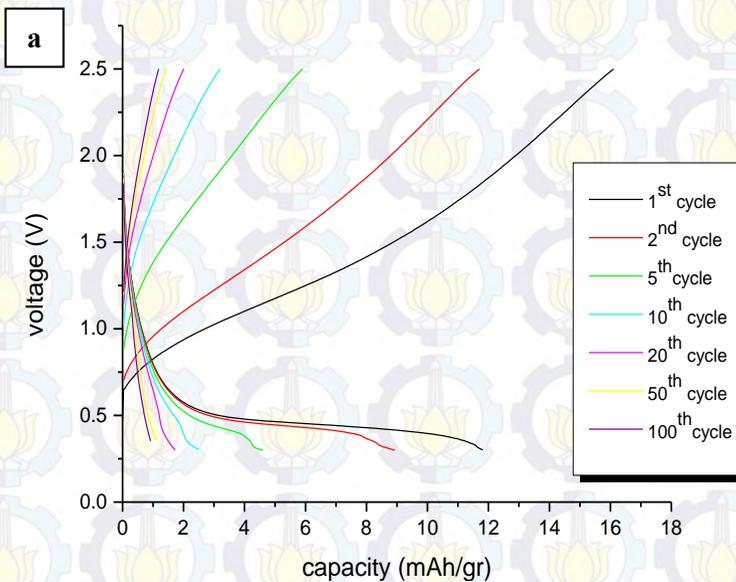
MnO₂ yang dihasilkan dengan konsentrasi NH₄Br 3mmol Gambar 4.6 (b) grafik yang dihasilkan memperlihatkan adanya masing-masing 2 puncak oksidasi dan reduksi baik pada siklus 1 hingga siklus ke 3. Pada siklus pertama terjadi dua kali reduksi, reduksi pertama terjadi pada 2.28 V dan reduksi ke 2 terjadi pada 1.30 V yang dapat dihubungkan dengan fenomena pembentukan metal (Mn) pada reduksi pertama dan fenomena interkalasi lithium pada reduksi kedua, sesuai dengan Persamaan 4.4, pada siklus ke 2 dan 3 puncak reduksi masih tampak jelas, ini mengindikasikan lapisan SEI yang terbentuk bersifat reversible. Puncak reaksi oksidasi terjadi pada 1.17 V dan 2.5 V pada proses ini terjadi dekomposisi SEI yang terlihat terjadi secara bertahap kemudian Mn⁽⁰⁾ teroksidasi menjadi Mn⁽⁴⁺⁾ namun pada siklus ke 2 dan ke 3 puncak reaksi reduksi intensitasnya menurun begitu juga dengan potensialnya. Ini mengindikasikan bahwa proses dekomposisi SEI pada reaksi oksidasi sebelumnya tidak sempurna atau dengan kata lain masih ada SEI yang belum terdekomposisi pada permukaan anoda, sehingga menurunkan kemampuan interkalasi Li kedalam anoda. Pada konsentrasi NH₄Br

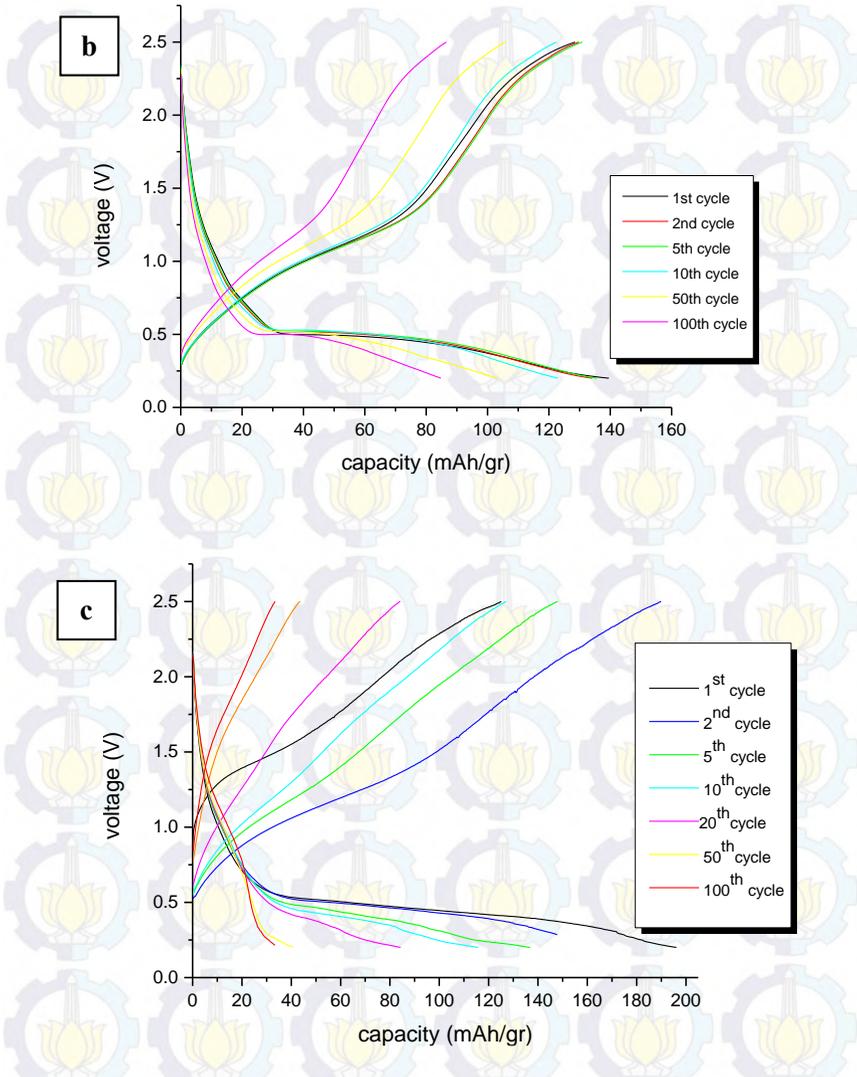
MnO₂ yang dihasilkan dengan konsentrasi NH₄Br 5mmol Gambar 4.6 (c) menunjukkan terjadi 1 puncak reduksi dan 2 puncak oksidasi baik pada siklus 1 hingga 3, namun pada siklus ke 2-3 reduksi (interkalasi lithium) mengalami penurunan sedangkan oksidasi masih tetap konstan hingga siklus ke 3, hal ini mengindikasikan bahwa SEI tidak terdekomposisi dengan sempurna. Pada gambar 4.7 ditunjukkan puncak arus oksidasi dari setiap variasi konsentrasi NH₄Br, terlihat pada konsentrasi NH₄Br 5 mmol memiliki peak yang paling tinggi, mengindikasikan Li⁺ yang interkalasi kedalam anoda sangat banyak, hal ini akan berpengaruh terhadap kapasitas spesifik dari anoda yang akan diukur melalui pengujian *charge/discharge*



4.3.2 Hasil analisa pengujian *Galvanostatic Charge discharge* $\alpha\text{-MnO}_2$ dengan variasi konsentrasi NH_4Br 1mmol, 3mmol dan 5mmol

Pengujian galvanostatic *Charge discharge* menggunakan instrumen galvanostat. Tujuan dari pengujian ini adalah untuk memperoleh kapasitas spesifik dari anoda pada saat charging, maupun discharging dan dapat juga diperoleh data mengenai stabilitas anoda saat di interkalasi dan de interkalasi ion lithium. informasi pada saat charging dan discharging dalam bentuk kurva yang disajikan pada gambar 4.7





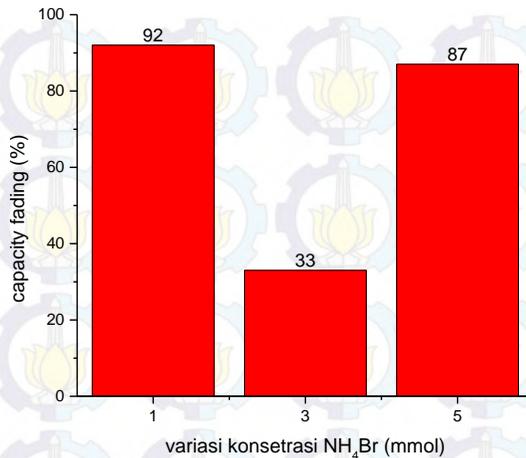
Gambar 4.8 Grafik Charge-Discharge terhadap anoda α -MnO₂ nanowire dengan variasi NH₄Br (a) 1mmol (b) 2mmol (c) 3mmol



Anoda dengan penambahan 1mmol NH_4Br , hanya memiliki kapasitas spesifik 16.1 mAh/g pada siklus pertama. Bahkan pada siklus ke 100 mengalami penurunan kapasitas yang sangat signifikan menjadi 0.9171 mAh/g dengan kata lain mengalami *capacity fading* sebesar 92.2% pada siklus ke 100. Hal ini mengindikasikan beberapa kemungkinan, yaitu material anoda tidak mampu menahan ekspansi volume pada proses redoks dimana anoda akan kehilangan *interpartikel bonding*, yang kedua adalah berkurangnya lithium karena terbentuknya *solid electrolyte interphase*. Gambar 4.1 (a) menunjukkan *voltage plateau* (pada 0.5V -0,4 V) selama proses discharging dan sebuah *voltage plateau* (0,9 V -1.2 V) selama proses charging, hal ini mengindikasikan terjadi interkalasi dan de-interkalasi Li^+ pada anoda pada saat reaksi redoks.

Tabel 4.4 Penurunan Kapasitas Spesifik Anoda pada siklus ke 100

Variasi Konsetrasi NH_4Br (mmol)	Kapasitas Spesifik (mAh/g)		<i>Capacity Fading</i> (%)
	Siklus 1	Siklus 100	
1	11.79	0.9	92
3	139.57	84.76	33
5	196.03	33.3	87



Gambar 4.9 Grafik persentase *capacity fading* (kehilangan kapasitas) pada anoda dengan variasi konsentrasi NH_4Br 1mmol; 3mmol dan 5mmol

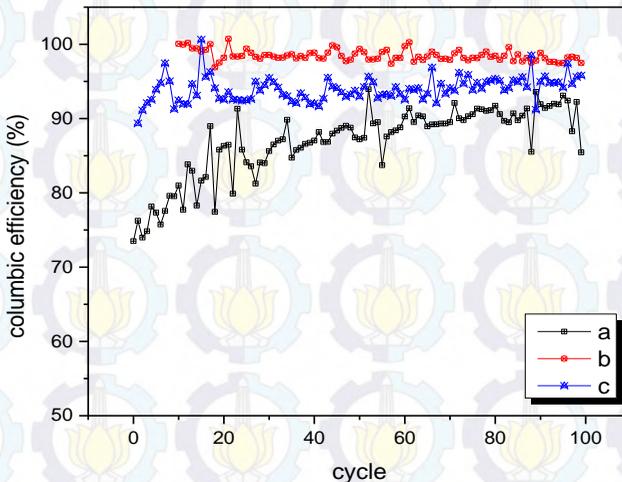
Dengan konsentrasi NH_4Br 3mmol menghasilkan kapasitas spesifik pada siklus pertama mencapai 139.5 mAh/g yang ditunjukkan pada kurva (b). Mengalami *capacity fading* sebesar 33.09 % pada siklus ke 100, hal ini mengindikasikan bahwa material anoda tidak mengalami perubahan fasa yang bersifat permanen dan cukup kuat mengalami ekspansi volume selama proses charging/discharging hal ini berkaitan dengan difraksi XRD yang tajam dan intensitasnya paling tinggi mengindikasikan fasa kristalin yang lebih banyak fasa kristalin ini berkaitan dengan *active site* dari anoda yang mampu menahan proses charging/discharging hingga siklus ke 100 tanpa mengalami perubahan struktur yang cukup banyak.

Ketika konsentrasi NH_4Br 5mmol MnO_2 yang dihasilkan memiliki kapasitas spesifik yang paling besar mencapai 196.1



mAh/g. Tetapi penurunan kapasitas terjadi sangat signifikan pada siklus ke 100 mencapai 82.9 % hal ini menunjukkan anoda mengalami perubahan fasa permanen yang cukup signifikan, reduksi Mn^{4+} pada proses discharging menjadi Mn bersifat permanen, sehingga *active site* bagi Li^+ berkurang yang mengakibatkan menurunnya kapasitas.

Berdasarkan uji SEM, konsentrasi NH_4Br 5mmol memiliki morfologi yang paling kecil dengan distribusi panjang dari 1600nm hingga 1900 nm dan memiliki ukuran kristal hanya 25.354 nm , hal ini berkaitan dengan fenomena difusi Li^+ kedalam anoda. Dengan kecilnya morfologi maka dapat mempendek *diffusion path* Li^+ tetapi struktur kristalnya belum mampu menahan proses interkalasi dan de-interkalasi hingga siklus ke 100, sehingga terjadi *capacity fading* yang sangat signifikan



Gambar 4.10 efisiensi columbic terhadap anoda MnO_2 pada konsentrasi NH_4Br 1mmol (a); 3mmol (b) dan 5mmol (c)

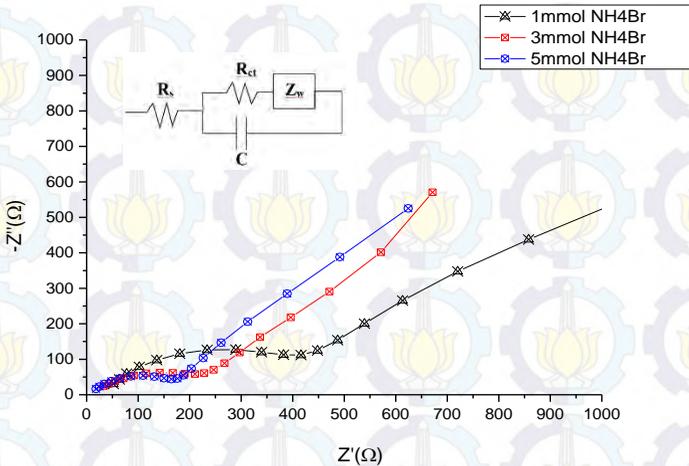
Konsentrasi NH_4Br 5mmol, menghasilkan anoda dengan kapasitas spesifik yang paling besar mencapai 196.11 mAh/gram, tetapi



kurva *charging/discharging* yang dihasilkannya, anoda ini menunjukkan capacity fading yang sangat signifikan pada siklus ke 100 hingga 82.9%. Jika diamati kurva columbia efficiency pada Gambar 4.8 dapat dilihat rasio energy untuk *charging/discharging* berada dibawah 100%, jika dibandingkan dengan konsentrasi NH_4Br 3 mmol memiliki efisiensi yang konstan di angka 100%. Kurva *columbia efficiency* menunjukkan bahwa seberapa besar efisiensi konversi dari anoda.

4.3.3 Hasil analisa EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) $\alpha\text{-MnO}_2$ dengan variasi konsentrasi NH_4Br 1mmol, 3mmol, dan 5 mmol

Nilai dari impedansi diperlukan untuk meng interpretasi kecepatan difusi Li^+ kedalam anoda. Berikut adalah plot kurva dari hasil pengujian EIS dengan pengaruh konsentrasi NH_4Br 1mmol , 3 mmol dan 5 mmol terhadap proses sintesis anoda $\alpha\text{-MnO}_2$



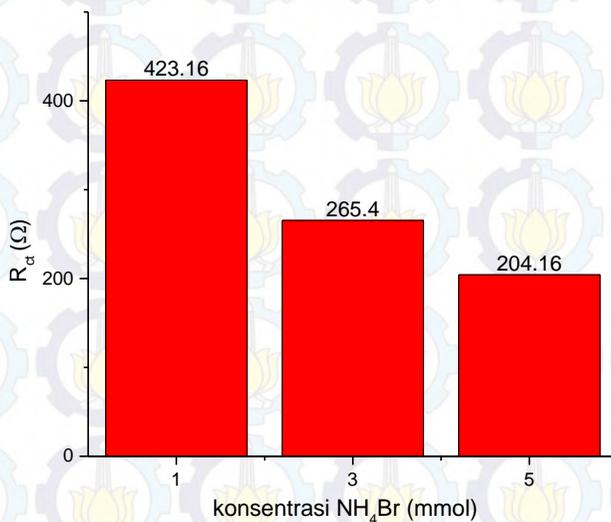
Gambar 4.11 Grafik EIS Nyquist plot dari sampel baterai dengan variasi konsentrasi NH_4Br 1mmol, 3mmol, 5 mmol



Dari hasil plotting grafik EIS dapat diketahui *charge transfer resistance* (R_{ct}) yang menyatakan besarnya tahanan suatu elektroda dan R_s adalah tahanan daripada electrolyte yang digunakan.

Tabel 4.5 Nilai R_s dan R_{ct} material anoda MnO_2 dengan variasi konsentrasi NH_4Br 1, 3 dan 5 mmol

NH_4Br (mmol)	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)
1	33.28	423.16
3	15.46	265.4
5	8.58	204.16



Gambar 4.12 Grafik pengaruh konsentrasi NH_4Br terhadap charge transfer resistance (R_{ct})

Nilai R_{ct} dan R_s ditunjukkan pada table 4.3, ada perbedaan pada nilai R_s yang ditampilkan pada table seharusnya nilai R_s untuk setiap sampel adalah sama, perbedaan ini diakibatkan oleh proses *assembly*



manual dimana jumlah elektrolit yang digunakan serta tekanan pada mesin hidrolik dapat menyebabkan perbedaan. Antara sampel dengan konsentrasi NH_4Br 3 dan 5 mmol memiliki perbedaan charge transfer resistance R_{ct} yang tidak jauh berbeda, dapat diinterpretasikan bahwa kecepatan difusi Li^+ pada specimen ini memiliki kemiripan. Pengaruh Penambahan konsentrasi NH_4Br terhadap R_{ct} dapat dilihat pada Tabel 4.4 dimana semakin bertambahnya konsentrasi NH_4Br dapat menurunkan R_{ct} dengan kata lain konduktivitas material anoda semakin meningkat mengingat resistansinya menurun.

Penambahan konsentrasi NH_4Br terhadap performa elektrokimia anoda MnO_2 yaitu dapat meningkatkan kapasitas spesifik dan juga menurunkan charge transfer resistance (R_{ct}), hal ini berkaitan juga dengan *crystal size* dan morfologi nanowire yang terbentuk, dimana semakin kecil ukuran kristal dan semakin kecil morfologi dapat memperpendek *diffusion path* Li^+ ke dalam anoda. Tetapi pengaruh penambahan NH_4Br paling optimum pada saat konsentrasi 3 mmol dimana capacity fading yang dimiliki paling kecil yaitu 33 %, mengingat bahwa kategori anoda yang bagus tidak hanya ditunjukkan oleh kapasitas spesifiknya saja, melainkan ditentukan juga oleh kemampuan strukturnya untuk mengalami reaksi redoks hingga berulang kali.

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

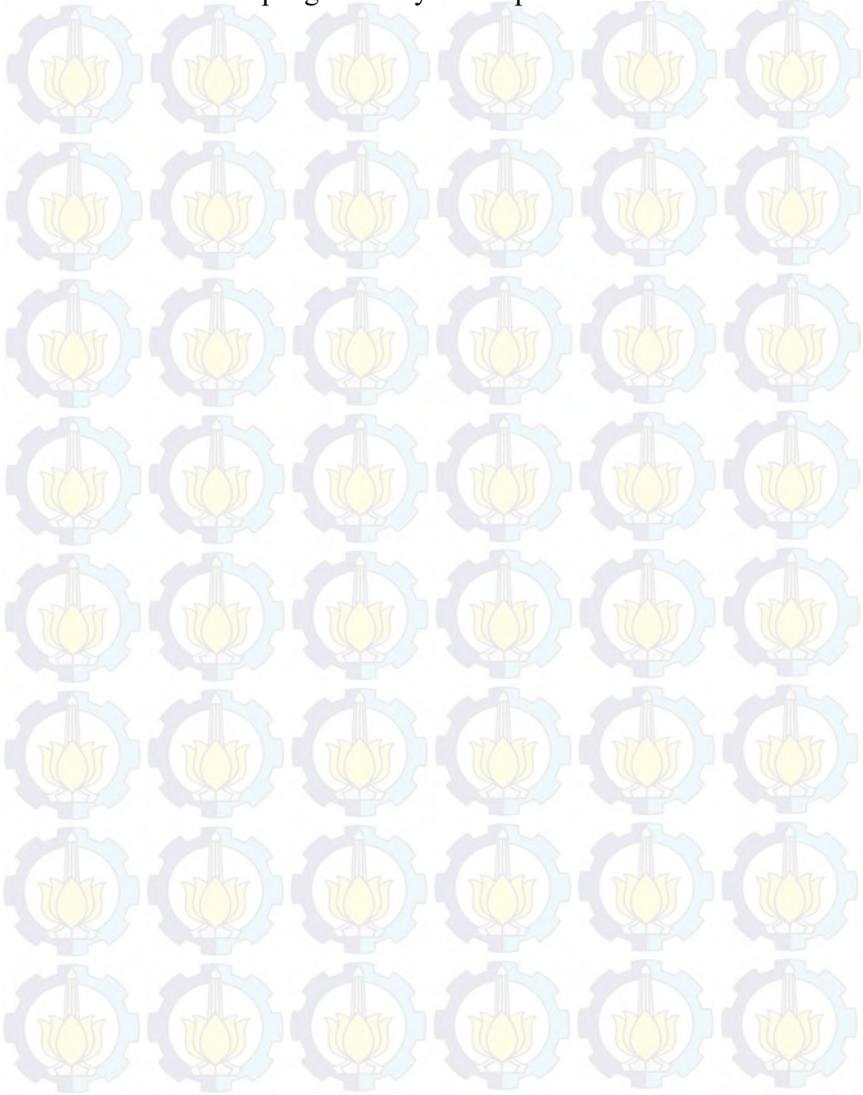
Berdasarkan dari hasil analisis data dan pengujian yang dilakukan pada penelitian ini bahwa penggunaan NH_4Br sebagai pereduksi KMnO_4 dengan metode hydrothermal terbukti menghasilkan struktur kristal $\alpha\text{-MnO}_2$. Pada konsentrasi NH_4Br 3 mmol menghasilkan puncak difraksi tajam dengan intensitas yang paling tinggi yang mengindikasikan fasa kristalin yang lebih banyak. Pengujian SEM menunjukkan terbentuk morfologi nanowire dengan diameter yang paling kecil. Fasa kristalin dari anoda berpengaruh terhadap hasil pengujian performa elektrokimianya ditunjukkan oleh hasil pengujian charge/discharge yang menunjukkan kapasitas spesifik mencapai 139.5 mAh/g pada siklus pertama dan hanya mengalami *capacity fading* sebesar 33% mengindikasikan material anoda mampu menahan reaksi redoks selama 100 siklus. Pengaruh penambahan NH_4Br terlihat pada impedansi anoda, dimana semakin besar penambahan NH_4Br R_{ct} yang dihasilkan semakin kecil. Pada konsentrasi NH_4Br 3mmol Charge transfer resistance yang dihasilkan pada pengujian EIS menghasilkan R_{ct} yang cukup rendah mencapai 265 Ω . Anoda MnO_2 dengan konsentrasi NH_4Br 3mmol memiliki potensi yang besar sebagai material anoda untuk baterai ion lithium

5.2 Saran

Untuk melakukan penelitian selanjutnya terkait sintesis anoda $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowire hal-hal yang perlu diperhatikan adalah:

1. Teflon yang digunakan untuk proses *hydrothermal* harus steril karena dapat mempengaruhi hasil sintesis
2. Dimensi Teflon dan kerapatan tutupnya perlu diperhatikan karena sangat berpengaruh pada hasil sintesis
3. Berat material aktif pada anoda antar sampel harus diperhatikan karena dapat mempengaruhi kapasitas spesifik

4. Komposisi binder yang digunakan sebaiknya ditingkatkan, karena mempengaruhi daya rekat pada current collector.



DAFTAR PUSTAKA

- Broahead, John., Han C Kuo, (2004), *Handbook of Battery 3rd Edition*, Mc Graw Hill : New York
- David, Linden, (2005), *Handbook of Battery 3rd Edition*, Mc Graw Hill : New York.
- Dirgikey, (2008), *Strucutre Intercalation of Lithium Ion Batteries*.
- E, Wang., D, Ofer., W, Bruder., N, Iltcheu., R, Moses., K. Brandt, (2000), *Journal Electrochemical Society*, 147, hal. 40-23
- Feng, Q., Miyai, Y., Kanoh H., and Ooi, K., (1992), "Lithium Li⁺ Extraction/Insertion with Spinel-Type Lithium Manganese Oxides Characterization of Redox-Type and Ion-Exchange- Type Sites". *Langmuir*, Vol. 8, hal. 18 - 61.
- Frank, Toolenar, (2008), *Battery Management Systems*. Springer : Netherlands.
- G. Lenclanché. French Patent. 71,865,1866.
- Gholam, Abbas., Gianfranco, Pistoia, (2009), *Lithium Ion Batteries Science and Technology*, Springer USA – Rome.
- H.A Kiehne, (2003), *Handbook of Battery 2nd Edition*, Mc Graw Hill. New York.
- Jianghong Wu, Hongliang Huang, Li Yu, Junqing Hu.2013. Controllable Hydrothermal Synthesis of MnO₂ Nanostructures. Donghua University, Shanghai, China
- Juichi Arai, Yasushi Muranaka, Mitsuru Koseki, *High-power and high-energy lithium secondary batteries for electric vehicles*, Hitachi Review vol.53 (2004).

Kyeongse Song, Jaepyeong Jung Yoon-Uk Heo, Yoon Cheol Lee, Kyeongjae Chc, and Yong-Mook Kang. 2013. *Supporting Information for “ α -MnO₂ nanowire catalysts with ultra-high capacity and extremely low overpotential in lithium-air Batteries through tailored surface arrangement”*. Department of Energy and Materials Engineering, Dongguk University-Seoul, Seoul 100-715, Republic of Korea

Lili Feng, Zhewen Xuan, Hongbo Zhao, Yang Bai, Junming Guo, Chang-wei Su, and Xiaokai Chen.2013. *MnO₂ prepared by hydrothermal method and electrochemical performance as anode for lithium-ion battery*

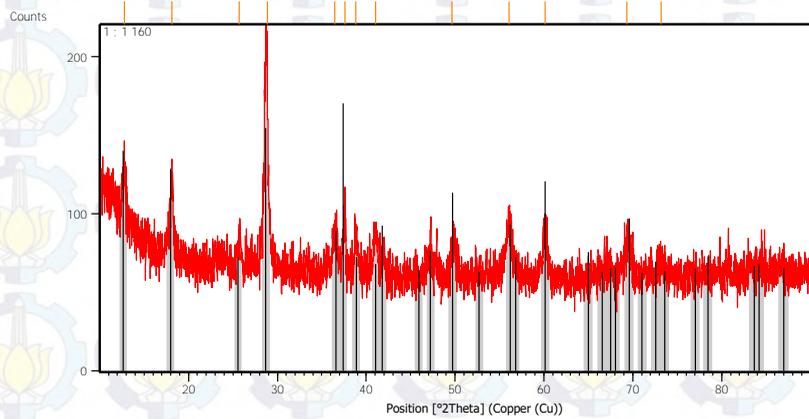
Shu Jing Ee,Hongchang Pang, Ulaganathan Mani, Qingyu Yan, Siong Luong Ting, and Peng Chen.2014. *An Interwoven Network of MnO₂ Nanowires and Carbon Nanotubes as the Anode for Bendable Lithium-Ion Batteries*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Lampiran
Gede Adiyaksa Permana-2712100004

LAMPIRAN

Lampiran 1 Hasil pengujian XRD

1:1 160°C



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12.8096	32.03	0.4684	6.91099	24.30
18.1364	49.71	0.2676	4.89142	37.70
25.7364	17.26	0.4684	3.46163	13.09

Lampiran
Gede Adiyaksa Permana-2712100004

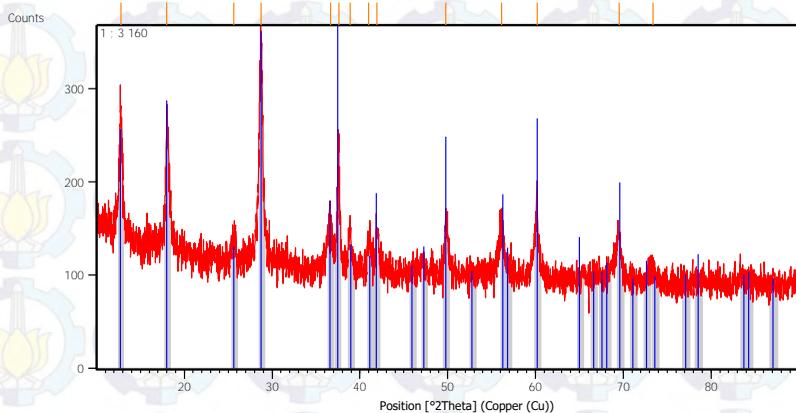
8.8620	131.85	0.2007	3.09347	100.00
36.4810	24.00	0.4015	2.46301	18.20
37.6061	43.38	0.1338	2.39187	32.90
38.7985	27.93	0.2676	2.32106	21.18
41.0282	25.73	0.4015	2.19992	19.51
49.6788	22.85	0.3346	1.83523	17.33
56.0707	38.06	0.3346	1.64023	28.87
60.1573	28.15	0.4015	1.53822	21.35
69.3411	20.30	0.6691	1.35524	15.39
73.2137	9.68	0.8029	1.29282	7.34

Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-044-0141	34	Manganese Oxide	-0.137	0.435	Mn O2

Lampiran
Gede Adiyaksa Permana-2712100004

1:3 160°C



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12.7568	135.17	0.1338	6.93951	59.13
18.0246	120.30	0.2007	4.92150	52.63
25.6303	22.47	0.5353	3.47572	9.83
28.7405	228.58	0.2007	3.10627	100.00
36.6400	42.88	0.5353	2.45269	18.76

Lampiran
Gede Adiyaksa Permana-2712100004

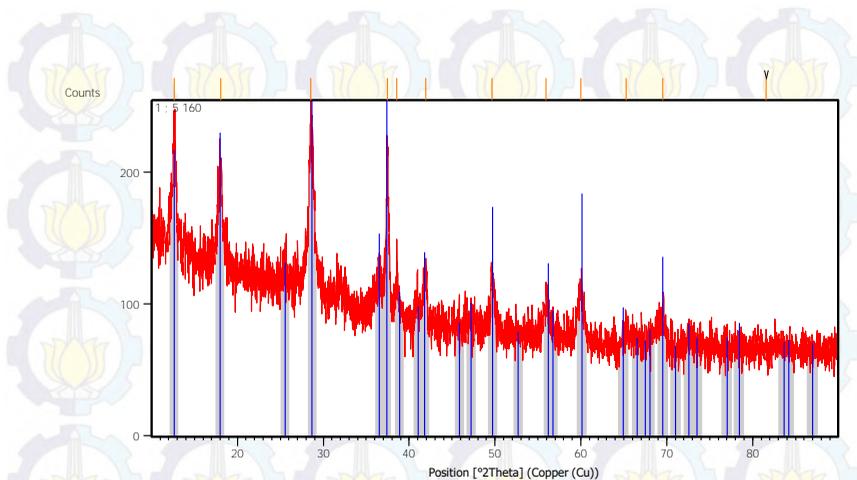
37.5920	134.09	0.1338	2.39273	58.66
38.8639	42.24	0.2676	2.31730	18.48
41.0003	24.90	0.4015	2.20136	10.89
41.9673	39.46	0.2676	2.15285	17.26
49.8101	60.28	0.3346	1.83070	26.37
56.1365	52.14	0.3346	1.63847	22.81
60.1698	70.88	0.2007	1.53793	31.01
69.5060	44.49	0.4015	1.35243	19.46
73.3866	16.69	0.8029	1.29020	7.30

Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-044-0141	68	Manganese Oxide	-0.083	0.683	Mn O ₂

Lampiran
Gede Adiyaksa Permana-2712100004

1:5 160°C



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12.6743	79.70	0.3346	6.98446	65.63
18.0890	77.19	0.4684	4.90412	63.56
28.5212	121.45	0.3346	3.12966	100.00
37.4733	110.72	0.2007	2.40004	91.16
38.5869	32.50	0.2007	2.33330	26.76
41.9168	38.67	0.4015	2.15532	31.84

Lampiran
Gede Adiyaksa Permana-2712100004

49.6456	39.18	0.3346	1.83638	32.26
55.9537	23.38	0.5353	1.64339	19.25
59.9729	38.77	0.6691	1.54251	31.92
65.2438	12.65	0.8029	1.43006	10.41
69.5363	24.59	0.5353	1.35191	20.25
81.5673	10.34	0.2342	1.18024	8.52

Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-044-0141	51	Manganese Oxide	-0.147	0.659	Mn O2

Lampiran

Gede Adiyaksa Permana-2712100004

JCPDS 044-0141

Name and formula

Reference code: 00-044-0141

Compound name: Manganese Oxide

Common name: α -Mn O₂

Empirical formula: MnO₂

Chemical formula: MnO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal

Space group: I4/m

Space group number: 87

a (Å): 9.7847

b (Å): 9.7847

c (Å): 2.8630

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 4.21

Volume of cell (10⁶ pm³): 274.10

Z: 8.00

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Quality: Inorganic
Star (S)

Comments

Color: Black
Creation Date: 3/24/1993
Modification Date: 1/11/2011
Analysis: Chemical analysis showed a residual Li⁺ content of only

References

Primary reference: Liles, D., Rossouw, M., Thackeray, M., Div. Mater. Sci. & Tech., CSIR, Pretoria, South Africa., *Private Communication*, (1992)

Peak list

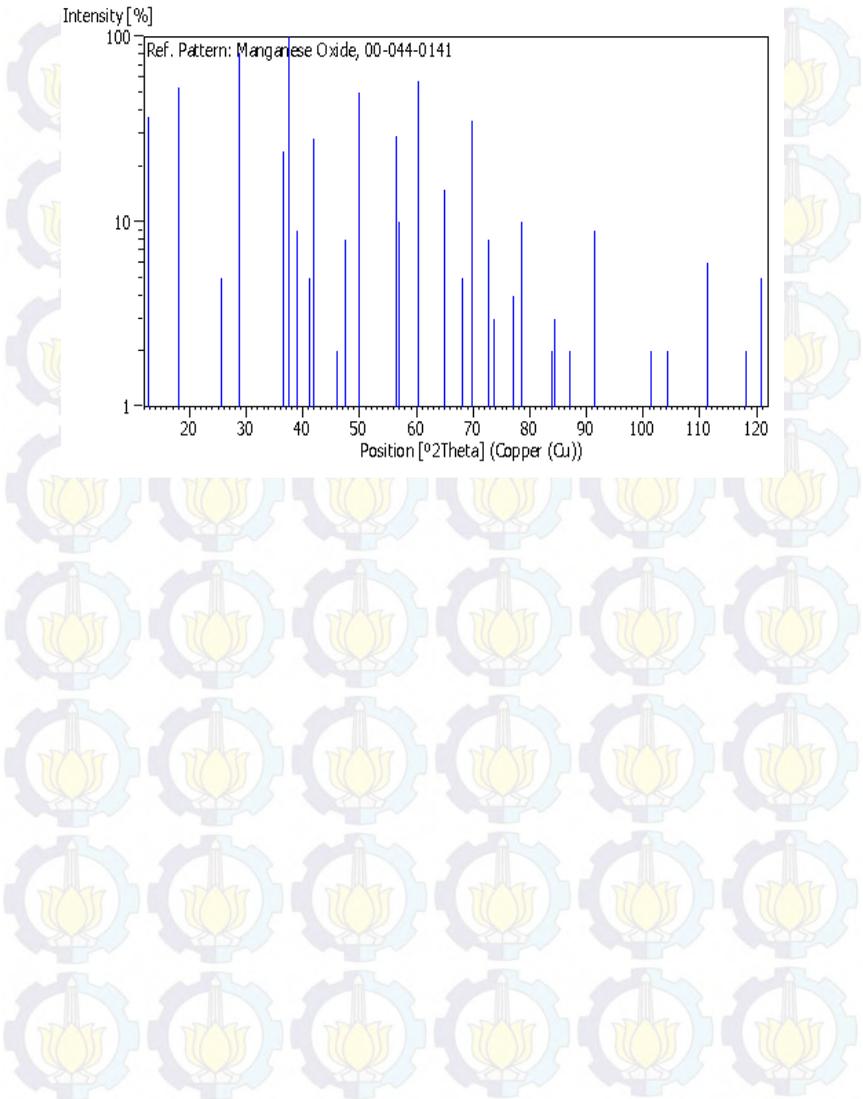
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	6.91900	12.784	37.0
2	2	0	0	4.89500	18.108	53.0
3	2	2	0	3.46200	25.712	5.0
4	3	1	0	3.09300	28.842	82.0
5	4	0	0	2.44700	36.697	24.0
6	2	1	1	2.39500	37.523	100.0
7	3	3	0	2.30700	39.011	9.0
8	4	2	0	2.18800	41.226	5.0
9	3	0	1	2.15100	41.969	28.0
10	3	2	1	1.96990	46.038	2.0
11	5	1	0	1.91740	47.374	8.0
12	4	1	1	1.82730	49.865	50.0

Lampiran

Gede Adiyaksa Permana-2712100004

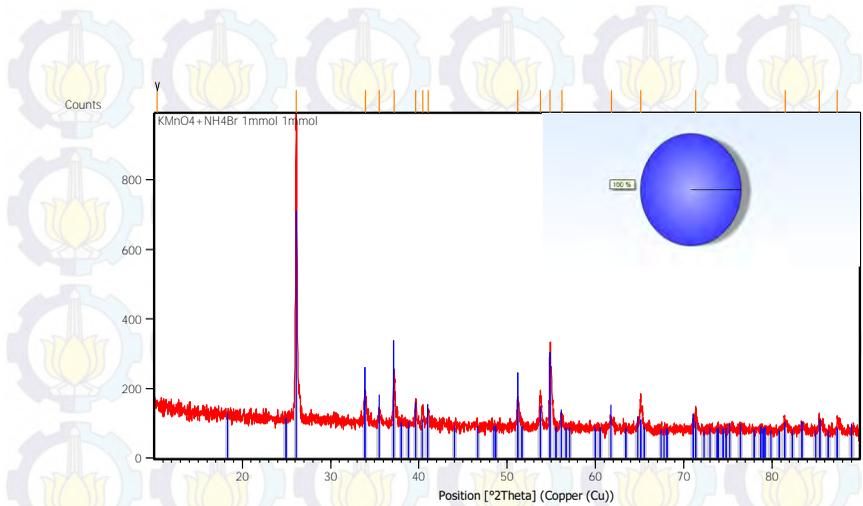
13	4	4	0	1.73070	52.857	1.0
14	6	0	0	1.63080	56.373	29.0
15	4	3	1	1.61620	56.929	10.0
16	5	2	1	1.53420	60.276	58.0
17	0	0	2	1.43150	65.110	15.0
18	1	1	2	1.40130	66.693	1.0
19	7	1	0	1.38380	67.650	1.0
20	2	0	2	1.37420	68.187	5.0
21	5	4	1	1.34780	69.713	35.0
22	2	2	2	1.32340	71.191	1.0
23	3	1	2	1.29940	72.714	8.0
24	7	3	0	1.28440	73.702	3.0
25	4	0	2	1.23520	77.162	4.0
26	3	3	2	1.21630	78.590	10.0
27	6	6	0	1.15320	83.821	2.0
28	5	1	2	1.14730	84.351	3.0
29	7	4	1	1.11750	87.150	2.0
30	6	0	2	1.07570	91.465	9.0
31	7	1	2	0.99490	101.474	2.0
32	6	4	2	0.98490	102.908	1.0
33	8	5	1	0.97510	104.365	2.0
34	2	1	3	0.93240	111.410	6.0
35	6	6	2	0.89800	118.140	2.0
36	4	1	3	0.88540	120.918	5.0

Stick Pattern



Lampiran
Gede Adiyaksa Permana-2712100004

DIFRAKSI MnOOH



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
10.3455	13.24	0.4015	8.55088	1.60
26.1278	829.70	0.1338	3.41066	100.00
33.9241	85.16	0.1673	2.64256	10.26
35.5361	34.99	0.2007	2.52630	4.22
37.1896	156.98	0.1171	2.41769	18.92
39.6559	60.55	0.1673	2.27283	7.30

Lampiran
Gede Adiyaksa Permana-2712100004

40.4208	41.45	0.2007	2.23157	5.00
41.0748	42.11	0.1673	2.19754	5.08
51.1934	79.15	0.1338	1.78444	9.54
53.7606	95.18	0.2007	1.70513	11.47
54.8854	243.24	0.1171	1.67282	29.32
56.1809	34.42	0.2676	1.63728	4.15
61.7993	24.11	0.4015	1.50123	2.91
65.1099	87.64	0.1004	1.43268	10.56
71.3695	62.55	0.1004	1.32162	7.54
81.4885	26.75	0.4015	1.18118	3.22
85.3764	26.76	0.1338	1.13706	3.22
87.4189	33.43	0.1224	1.11476	4.03

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-088-0649	48	Manganese Oxide Hydroxide	-0.039	0.510	Mn O (OH)

Lampiran
Gede Adiyaksa Permana-2712100004

PDF CARD MnOOH

Date: 1/6/2016 Time: 11:35:20 AM User: Tε File: KMnO4+NH4Br 1mmol 1mmol

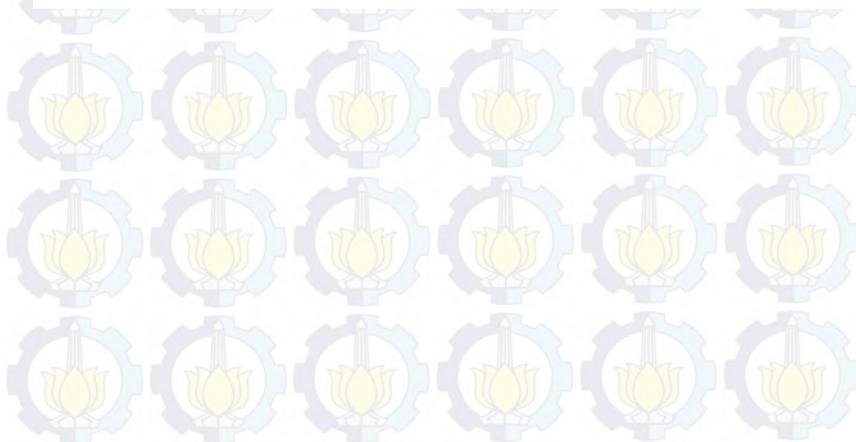
User: Teknik Material

Name and formula

Reference code: 01-088-0649
Mineral name: Manganite
Compound name: Manganese Oxide Hydroxide
Common name: γ-Mn O (O H)
Empirical formula: HMnO₂
Chemical formula: MnO (OH)

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: P21/c
Space group number: 14
a (Å): 5.3040
b (Å): 5.2770
c (Å): 5.3040
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 114.3800
Gamma (°): 90.0000
Volume of cell (10⁶ pm³): 135.22
Z: 4.00
RIR: 3.57



Lampiran
Gede Adiyaksa Permana-271210004

Status, subfiles and quality

Status: Alternate Pattern
Subfiles: Common Phase
Forensic
ICSD Pattern
Inorganic
Mineral
Quality: Star (S)

Comments

ANX: AX2
Creation Date: 11/20/2008
Modification Date: 1/19/2011
ANX: AX2
Analysis: H1 Mn1 O2
Formula from original source: Mn O (OH)
ICSD Collection Code: 64949
Calculated Pattern Original Remarks: Crystal is slightly twinned
Wyckoff Sequence: e3(P121/C1)
Unit Cell Data Source: Single Crystal

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Kohler, T., Armbruster, T., Libowitzky, E., *J. Solid State Chem.*, **133**, 486, (1997)

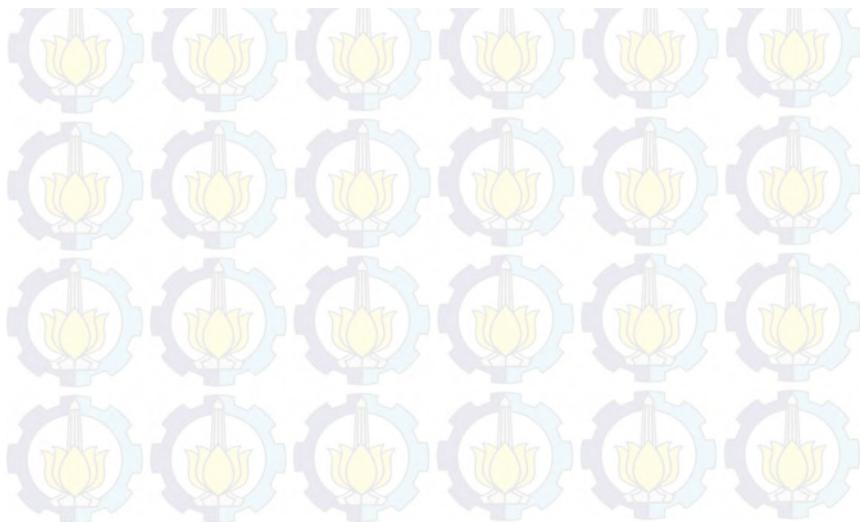
Date: 1/6/2016 Time: 11:35:20 AM User: Tt File: KMnO4+NH4Br 1mmol 1mmol User: Teknik Material

1	1	0	0	4.83100	18.350	0.8
2	0	1	1	3.56330	24.969	0.6
3	1	1	0	3.56330	24.969	0.6
4	-1	1	1	3.40540	26.147	100.0
5	0	2	0	2.63850	33.949	26.6
6	-1	0	2	2.63850	33.949	26.6
7	1	1	1	2.52400	35.539	13.8
8	0	0	2	2.41550	37.193	40.0
9	2	0	0	2.41550	37.193	40.0
10	-2	1	1	2.36100	38.084	0.9
11	-1	1	2	2.36100	38.084	0.9
12	0	2	1	2.31560	38.860	0.9
13	1	2	0	2.31560	38.860	0.9
14	-1	2	1	2.27060	39.662	10.7
15	-2	0	2	2.22890	40.436	2.7
16	0	1	2	2.19640	41.062	10.0
17	2	1	0	2.19640	41.062	10.0
18	-2	1	2	2.05330	44.067	0.1
19	1	2	1	1.94360	46.697	0.1
20	1	0	2	1.87320	48.563	0.1
21	-1	2	2	1.86620	48.757	0.3
22	-2	2	1	1.86620	48.757	0.3
23	2	2	0	1.78160	51.235	26.5
24	0	2	2	1.78160	51.235	26.5
25	1	1	2	1.76530	51.743	0.7
26	2	1	1	1.76530	51.743	0.7
27	-3	0	2	1.70270	53.795	10.5
28	-2	2	2	1.70270	53.795	10.5
29	-1	1	3	1.67070	54.912	36.4
30	-3	1	1	1.67070	54.912	36.4
31	1	3	0	1.65280	55.557	0.5
32	0	3	1	1.65280	55.557	0.5
33	-1	3	1	1.63620	56.171	8.7
34	-2	1	3	1.62980	56.762	8.2

Lampiran
Gede Adiyaksa Permana-2712100004

34	-2	1	3	1.62080	56.752	0.2
35	-3	1	2	1.62080	56.752	0.2
36	3	0	0	1.61030	57.156	0.3
37	0	1	3	1.54020	60.017	0.1
38	3	1	0	1.54020	60.017	0.1
39	1	2	2	1.52740	60.573	0.3
40	2	2	1	1.52740	60.573	0.3
41	1	3	1	1.50030	61.785	11.5
42	-1	3	2	1.46380	63.503	0.3
43	-2	3	1	1.46380	63.503	0.3
44	2	0	2	1.43700	64.830	6.4
45	-2	2	3	1.43030	65.171	4.8
46	-3	1	3	1.43030	65.171	4.8
47	0	3	2	1.42190	65.604	1.5
48	2	3	0	1.42190	65.604	1.5
49	2	1	2	1.38650	67.500	0.1
50	-2	3	2	1.38080	67.817	0.1
51	0	2	3	1.37460	68.164	0.4
52	3	2	0	1.37460	68.164	0.4
53	3	1	1	1.32400	71.154	7.5
54	1	1	3	1.32400	71.154	7.5
55	-2	0	4	1.32000	71.403	3.8
56	0	4	0	1.32000	71.403	3.8
57	-1	0	4	1.30530	72.333	0.1
58	-3	2	3	1.29470	73.020	0.0
59	2	3	1	1.28230	73.843	0.3
60	1	3	2	1.28230	73.843	0.3
61	-2	1	4	1.28050	73.964	0.6
62	-4	1	2	1.28050	73.964	0.6
63	0	4	1	1.27260	74.500	0.3
64	1	4	0	1.27260	74.500	0.3

2 of 5



LAMPIRAN PERHITUNGAN

Massa Prekursor

$$\text{KMnO}_4 \text{ 1mmol} = \dots\dots \text{ gr}$$

$$\text{NH}_4\text{Br 1mmol} = \dots\dots\dots \text{ gr}$$

$$\text{NH}_4\text{Br 3mmol} = \dots\dots\dots \text{ gr}$$

$$\text{NH}_4\text{Br 5mmol} = \dots\dots\dots \text{ gr}$$

Perhitungan

$$\text{Mr KMnO}_4 = 158.034 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr NH}_4\text{Br} = 97.94 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa KMnO}_4 = \text{mol KMnO}_4 \times \text{Mr KMnO}_4$$

$$= 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 158.034 \text{ g/mol}$$

$$= 0.158034 \text{ gram}$$

$$\text{Massa NH}_4\text{Br 1 mmol} = 1 \times 10^{-3} \times 97.94 \text{ g/mol}$$

$$= 0.09794 \text{ gram}$$

$$\text{Massa NH}_4\text{BR 2 mmol} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 97.94 \text{ g/mol}$$

$$= 0.19588 \text{ gram}$$

$$\text{Massa NH}_4\text{Br 3 mmol} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 97.94 \text{ g/mol}$$

$$= 0.29382 \text{ gram}$$

Lampiran

Gede Adiyaksa Permana-2712100004

Contoh Perhitungan Parameter Kisi

Sampel dengan NH_4Br 1 mmol

h k l d spacing

2 1 1 2.839187

5 2 1 1.53822

Rumus Untuk tetragonal

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Menentukan parameter kisi a, b, c

Persamaan 1.

$$\frac{1}{2.39187^2} = \frac{2^2 + 1^2}{a^2} + \frac{1^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{5.71} - \frac{5}{a^2} = \frac{1}{c^2}$$

Persamaan 2.

$$\frac{1}{1.53822^2} = \frac{5^2 + 2^2}{a^2} + \frac{1^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{2.366} - \frac{29}{a^2} = \frac{1}{c^2}$$

Eleminasi Persamaan 1 dan 2

$$\frac{1}{5.721} - \frac{1}{2.366} = \frac{5}{a^2} - \frac{29}{a^2}$$

$$0.1748 - 0.432 = -\frac{24}{a^2}$$

$$0.2482 = \frac{24}{a^2}$$

$$a^2 = 96.6962$$

$$a = 9.837$$

Menentukan Nilai c

$$\frac{1}{c^2} = 0.1231$$

$$c = 2.85$$

Lampiran

Gede Adiyaksa Permana-2712100004

Perhitungan Kristal Size

Rumus untuk menghitung kristal size

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

Gunakan Puncak dengan intensitas Tertinggi

D = kristal size

λ = panjang gelombang (CuK α)

$$B = \sqrt{B_m^2 - B_s^2} \text{ (radian)}$$

$$B_s = 0.084$$

Contoh

Sampel dengan NH₄Br 1 mmol

Diketahui

$$2\theta = 28.862^\circ \quad \theta = 14.431$$

$$B = \sqrt{B_m^2 - B_s^2} = \sqrt{0.2007^2 - 0.084^2} \times 0.0174533 \text{ radian}$$

$$= 0.0031643971 \text{ radian}$$

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

$$D = \frac{0.9 \times 1.54056}{0.0031643971 \cos 14.431}$$

$$D = 452.43 \text{ \AA}$$

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Gede Adiyaksa Permana. Dilahirkan di kota Seririt pada tanggal 21 April 1994. Penulis merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SD No 9 Banjar, SMP Negeri 1 Seririt, dan SMA Negeri 1 Singaraja. Lulus Sekolah Menengah Atas pada tahun 2012, penulis melanjutkan pendidikannya salah satu perguruan tinggi di Indonesia, mengambil bidang Teknik Material dan Metalurgi Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Selama menjadi mahasiswa, penulis aktif di organisasi Himpunan Mahasiswa Teknik Material dan Metalurgi (HMMT) FTI-ITS sebagai staf Badan Semi Otonom Kewirausahaan (2013-2014) dan wakil ketua II Departemen Hubungan Internal TPKH ITS (2013-2014) dan menjadi kepala divisi usaha mandiri pada BSO KWU periode 2014-2015. Semasa kuliah penulis juga melakukan kegiatan *On the Job Training* di JOB Pertama Petrochina East Java dan kegiatan perkuliahannya diakhiri dengan melakukan penelitian yang dijadikan Tugas Akhir dengan judul “**Analisa Pengaruh Konsentrasi NH_4Br pada Proses Sintesa Anoda MnO_2 Terhadap Morfologi dan Performa Elektrokimia Baterai Lithium Ion**”.

CP:

Email : permanagede@gmail.com

Line : Adiyaksa182