



SKRIPSI – TK141581

**SINTESIS MnO_2 DENGAN METODE ELEKTROKIMIA
SEBAGAI ELEKTROKATALIS PADA *METAL AIR
BATTERY***

Oleh :

**Giska Koesumasari Putri
2313 100 030**

**Dwi Nurhidayati
2313 100 040**

Dosen Pembimbing :

**Prof.Dr.Ir. Heru Setyawan, M.Eng
NIP. 19670203 199102 1 001**

**Dr. Widiyastuti, S.T., M.T
NIP. 19750306 200212 2 002**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**



SKRIPSI – TK141581

**SYNTHESIS MnO_2 WITH ELECTROCHEMISTRY
METHOD AS ELECTROCATALYST IN METAL AIR
BATTERY**

Authors :

**Giska Koesumasari Putri
2313 100 030**

**Dwi Nurhidayati
2313 100 040**

Advisors:

**Prof.Dr.Ir. Heru Setyawan, M.Eng
NIP. 19670203 199102 1 001**

**Dr. Widiyastuti, S.T., M.T
NIP. 19750306 200212 2 002**

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESIS MnO_2 DENGAN METODE ELEKTROKIMIA SEBAGAI ELEKTROKATALIS PADA METAL-AIR BATTERY

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

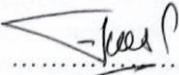
Oleh :

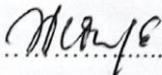
Giska Koesumasari Putri
Dwi Nurhidayati

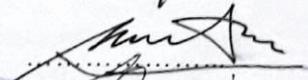
NRP. 2313 100 030
NRP. 2313 100 040

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

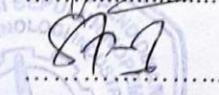
1. Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.
(Pembimbing)
2. Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.
(Pembimbing)
3. Dr. Tantular Nurtono, S.T, M.Eng
(Penguji I)
4. Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T, M.Sc
(Penguji II)
5. Dr. Siti Machmudah, S.T., M.Eng.
(Penguji III)


.....


.....


.....


.....


.....



Surabaya, Juli 2017

SINTESIS MnO₂ DENGAN METODE ELEKTROKIMIA SEBAGAI ELEKTROKATALIS PADA METAL AIR BATTERY

Penulis : Giska Koesumasari Putri
(2313100030)
Dwi Nurhidayati
(2313100040)

Jurusan : Teknik Kimia FTI-ITS

Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng
Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh variabel multi elektroda dan tegangan pada proses elektrolisis terhadap *yield* nanopartikel MnO₂ yang dihasilkan pada suasana asam dan basa. Selain itu juga dilakukan untuk mengetahui karakteristik nanopartikel MnO₂ yang dihasilkan pada aplikasinya sebagai elektrokatalis pada *metal air battery*. Sintesis MnO₂ dilakukan dengan metoda elektrokimia melalui elektrolisis larutan elektrolit berupa *potasium permanganate* (KMnO₄) disertai pengadukan dengan *magnetic stirrer*. Pada suasana asam ditambahkan asam sulfat (H₂SO₄) dan dielektrolisis selama 30 menit, sedangkan untuk suasana basa ditambahkan KOH 0,1 M hingga mencapai pH 9 kemudian dielektrolisis selama 24 jam. Penelitian ini dilakukan pada variasi tegangan 2 dan 4V, jumlah elektroda karbon sejumlah 1 pasang dan 4 pasang serta konsentrasi larutan sebelum elektrolisis. Untuk memisahkan partikel yang terbentuk dari pengotor dilakukan pengendapan menggunakan *centrifuge* kemudian endapan dicuci sampai bersih menggunakan air demin serta dikeringkan pada *furnace*. Dari hasil penelitian didapatkan apabila dengan peningkatan elektroda dan voltase yang digunakan, maka *yield* MnO₂ yang diperoleh juga semakin banyak. Terjadi

peningkatan *yield* juga dengan dilakukan peningkatan volume total larutan KMnO_4 sebelum elektrolisis. Dari hasil uji karakterisasi partikel yang dilakukan, didapatkan hasil apabila MnO_2 yang dihasilkan pada suasana asam cenderung memiliki struktur *low kristalin*, sedangkan pada suasana basa cenderung *amorf* dengan luas permukaan yang lebih luas dibandingkan asam. Selain itu, dengan adanya penambahan jumlah elektroda dan voltase menyebabkan MnO_2 yang terbentuk memiliki luas permukaan yang lebih kecil dan diameter partikel yang besar karena cenderung mengalami aglomerasi selama proses elektrolisis. Berdasarkan Uji *Cyclic Voltametry*, didapatkan apabila MnO_2 mampu mereduksi O_2 , dilihat dari adanya *peak* yang muncul dan sesuai dengan E° reaksi reduksi oksigen untuk seluruh variabel. Sedangkan berdasarkan uji Polarisasi linier didapatkan grafik hubungan antara current density ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) dengan voltase (V) yang menunjukkan daerah reduksi oksigen untuk elektrokatalis MnO_2 . Dari hasil polarisasi linier didapatkan jika sampel MnO_2 yang disintesis pada suasana asam menunjukkan kemampuan elektrokatalis yang lebih baik daripada MnO_2 yang disintesis pada suasana basa.

Kata kunci : MnO_2 ; Elektrokatalis; *Metal Air Battery*

SYNTHESIS MnO_2 WITH ELECTROCHEMISTRY METHOD AS ELECTROCATALYST IN METAL AIR BATTERY

Authors : **Giska Koesumasari Putri**
(2313100030)
Dwi Nurhidayati
(2313100040)

Department : **Chemical Engineering ITS**

Advisors : **Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng**
Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.

ABSTRACT

This research was conducted to determine the effect of multi-electrode and voltage variable on the electrolysis process to produce nanoparticle MnO_2 in acidic and alkaline condition. Besides that, this experiment also performed to investigate the characteristics of nanoparticles MnO_2 and its application as electrocatalyst in metal air batteries. Synthesis of MnO_2 was done through electrolysis of electrolyte solution in the form of potassium permanganate (KMnO_4) with stirred thoroughly. Sulfuric acid (H_2SO_4) was added in the acidic condition. While, alkaline conditions was created by addition of potassium hydroxide (KOH) 0.1 M until reach $\text{pH}=9$. Electrolysis on the acidic condition was performed for 30 minutes while in the alkaline condition for 24 hours. This experiment was performed in the voltage of 2 V and 4V. And the carbon electrode that used was 1 and 4 pairs. After that, removing impurities from the precipitate was done with demineralized water with the help of centrifuge. After that, MnO_2 was dried in the furnace. From the data result during experiment, it was obtained with increasing of electrode and voltage that used, there would be increasing in the yield of MnO_2 . While From the characterization test, it was obtained that MnO_2 produced at acidic conditions tend to have particle that more crystalline and larger

diameter than particle that produced at alkaline conditions. The increasing of voltage accelerate the agglomeration of MnO_2 particle so it caused the particle diameter became larger. Based on the Cyclic Voltammetry Test, it was obtained if MnO_2 able to reduce O_2 , it can be seen from the peak that appears corresponds to the E° of the oxygen reduction reaction ($E^\circ=0,4$) for all variables. While from the polarization test, it was obtained graph the relation between current density (mA. cm^{-2}) and voltage (V) that showed oxygen reduction area for electrocatalyst MnO_2 . Based on polarization test, MnO_2 that produced in acidic condition tend to have better electrocatalyst activity than the one that produced in alkaline condition.

Keywords : MnO_2 ; Metal air battery; Electrocatalyst

KATA PENGANTAR

Puji syukur ke hadirat Tuhan Yang Maha Esa yang telah memberikan berkat dan rahmat-Nya sehingga saya dapat menyelesaikan laporan skripsi yang berjudul:

“Sintesis MnO_2 dengan Metode Elektrokimia sebagai Elektrokatalis pada *Metal Air Battery*”

Kami mengucapkan banyak terimakasih kepada Bapak Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng selaku pembimbing kami yang telah tekun dan sabar dalam membimbing kami serta terus memberikan semangat sampai skripsi ini selesai dikerjakan. Kami mengucapkan terimakasih pula kepada Dr. Widiyastuti, S.T., M.T selaku pembimbing dan Kepala Laboratorium Elektrokimia dan Korosi yang telah memberikan semangat dan bimbingan selama pengerjaan proposal ini.

Ucapan terimakasih juga kami ucapkan kepada keluarga kami yang selalu mendukung, memberikan semangat, dan mendoakan kami dalam menyelesaikan proposal skripsi ini.

Terimakasih juga untuk teman teman dari Laboratorium Elektrokimia dan Korosi, baik dari bapak dan ibu mahasiswa S2 dan S3, serta teman-teman angkatan 2013 yang telah membantu dan memberikan saran kepada kami dalam menyelesaikan proposal ini.

Surabaya, Juli 2017

Penulis

halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR ISI

ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR TABEL	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
BAB I. PENDAHULUAN	
I.1 Latar Belakang.....	1
I.2 Rumusan Masalah	4
I.3 Tujuan Penelitian.....	4
I.4 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	
II.1 <i>Manganese dioxide</i> (MnO ₂)	7
II.2 <i>Metal air battery</i>	9
II.3 Elektrokatalis pada <i>metal air battery</i>	12
II.4 Sintesis MnO ₂	14
II.5 Voltametri Siklik	15
II.6 Polarisasi Linier	17
II.7 Hasil Penelitian Terdahulu.....	18
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN	
III.1 Garis Besar Penelitian.....	21
III.2 Bahan Penelitian	21
III.3 Skema Peralatan Penelitian.....	21
III.4 <i>Flowchart</i> Metodologi Penelitian	22
III.5 Prosedur Penelitian	25
III.6 Uji Karakteristik Nanopartikel MnO ₂	27
BAB IV. HASIL ANALISA & PEMBAHASAN	
IV.1 Pengaruh Jumlah Elektroda, Voltase dan Konsentrasi KMnO ₄ terhadap <i>Yield</i>	31
IV.2 Pengaruh Suasana Sintesa terhadap Kemurnian MnO ₂	35
IV.3 Pengaruh Suasana Sintesa dan Jumlah Elektroda terhadap Morfologi MnO ₂	39

IV.4 Pengaruh Suasana Sintesa, Jumlah Elektroda dan Voltase terhadap Luas Permukaan Nanopartikel MnO ₂	41
IV.5 Performa MnO ₂ sebagai Elektrokatalis untuk Mereduksi Oksigen pada <i>Metal Air Battery</i>	43
IV.6 Pengaruh Suasana Sintesa MnO ₂ terhadap kinerjanya sebagai Elektrokatalis pada <i>Metal Air Batteries</i> ..	45
BAB V. KESIMPULAN & SARAN	
V.1 Kesimpulan	51
V.2 Saran	51
DAFTAR PUSTAKA	53

DAFTAR TABEL

Tabel II.1. Reaksi Anoda serta Seluruh Reaksi pada <i>Metal Air Battery</i>	11
Tabel II.2 Nilai Potensial Reduksi Terhadap Elektroda Pembanding Ag/AgCl dan Terhadap Elektroda Pembanding NHE	16
Tabel II.3. Perkembangan Sintesis MnO ₂	18
Tabel IV.1. Perbandingan Hasil Sintesis MnO ₂	32
Tabel IV.2 Perbandingan Sintesis MnO ₂ 2 Elektroda	34
Tabel IV.3. Hasil Analisa BET.....	42
Tabel IV.4. Daftar Potensial Puncak Katoda.....	44
Tabel IV.5 Perbandingan Densitas Arus	47

halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1 Struktur dari α - dan β - MnO_2	7
Gambar II.2 Struktur α - MnO_2	8
Gambar II.3 Struktur γ - MnO_2	8
Gambar II.4 Skema Kerja <i>Metal Air Battery</i>	11
Gambar II.5 Skema Elektrokatalis pada <i>Metal Air Battery</i> . 13	
Gambar II.6 Contoh Voltamogram, Voltametri Siklik dengan Sistem Reversibel.....	15
Gambar III.1 Sintesis MnO_2 Metode Elektrokimia dengan 1 Pasang Elektroda	21
Gambar III.2 Sintesis MnO_2 Metode Elektrokimia dengan 4 Pasang Elektroda	22
Gambar III.3. <i>Flowchart</i> Sintesis MnO_2	24
Gambar III.4 <i>Flowchart</i> Aplikasi MnO_2 sebagai Elektrokatalis.....	24
Gambar III.5 Skema Uji Elektrokatalis	26
Gambar IV.1 MnO_2 Suasana Asam dan Basa.....	33
Gambar IV.2 Grafik Uji XRD MnO_2 2 Elektroda 2V	36
Gambar IV.3. Grafik Uji XRD MnO_2 8 Elektroda 2V	37
Gambar IV.4 Grafik Uji XRD MnO_2 8 Elektroda 4V	38
Gambar IV.5 Morfologi MnO_2 Asam 2 Elektroda	39
Gambar IV.6 Morfologi MnO_2 Basa 2 Elektroda.....	40
Gambar IV.7. Morfologi MnO_2 Asam 8 Elektroda.....	40
Gambar IV.8 Morfologi MnO_2 Basa 8 Elektroda.....	41
Gambar IV.9 Hasil Uji <i>Cyclic Voltametry</i>	45
Gambar IV.10. Hasil Polarisasi Linier MnO_2 2 Elektroda 2V	47
Gambar IV.11 Hasil Polarisasi Linier MnO_2 8 Elektroda ...	48

halaman ini sengaja dikosongkan

BAB I

PENDAHULUAN

I.1. Latar Belakang

Saat ini, penggunaan *metal air batteries* menarik perhatian masyarakat karena memiliki nilai kapasitansi yang tinggi. Kapasitansi yang tinggi tersebut disebabkan karena sel tidak menyimpan oksigen secara langsung namun mengambil oksigen dari udara, selain itu anoda yang digunakan juga berasal dari logam yang jumlahnya berlimpah di alam. Pada *metal air batteries* tidak diperlukan selubung yang tebal sebagai tempat penyimpanan sel baterai karena oksigen yang diperlukan jumlahnya sudah berlimpah di udara sehingga bisa langsung digunakan untuk menghasilkan energi. Desain yang lebih sederhana ini mampu meningkatkan densitas baterai. *Metal air batteries* dapat menjadi salah satu inovasi sumber energi untuk barang elektronik, kedokteran maupun transportasi listrik yang bersifat tidak beracun, terjangkau, dan ramah lingkungan (Thapa dan Ishihara, 2011).

Namun, dalam perkembangannya teknologi *metal air batteries* memiliki beberapa kelemahan diantaranya adalah efisiensi rendah pada anoda dan reaksi pada katoda yang cukup lambat. Masalah yang sering timbul pada anoda adalah terbentuknya passivasi dan korosi disekitar elektrolit. Passivasi adalah lapisan tambahan yang terbentuk di sekitar elektroda sehingga menghambat masuknya oksigen kedalam elektroda. Passivasi dapat menurunkan efisiensi pada anoda dan memperpendek umur baterai karena reaksi terhenti. Sedangkan, pada katoda masalah yang sering timbul adalah reaksi yang cukup lambat dan rendahnya reaksi *reversible* oksigen sehingga dibutuhkan elektrokatalis untuk mengatasi masalah tersebut (Cheng dan Chen, 2012).

Oksida dari logam transisi dapat menjadi alternatif menjanjikan sebagai bahan untuk elektrokatalis. Keuntungan dari golongan ini adalah keberlimpahan jumlahnya di alam, murah, dan ramah lingkungan. Salah satu oksida logam yang dapat digunakan

sebagai elektrokatalis untuk mereduksi oksigen adalah *manganese dioxide* (MnO_2). *Manganese dioxide* (MnO_2) merupakan oksida mangan yang dapat berbentuk kristalin maupun *amorf*. Struktur kristalinnya memiliki polimorfi struktur kristal, seperti β -, α -, γ - atau δ - MnO_2 . Masing – masing struktur kristalin tersebut memiliki terowongan (*tunnel*) dengan ukuran yang berbeda - beda. β - MnO_2 (*pyrolusite*), α - MnO_2 (*ramsdellite*), γ - MnO_2 (*nsutite*) dan δ - MnO_2 (*vernadite*) memiliki struktur *tunnel* (1x1), (1x2), (1x1)(1x2), dan (1x ∞) secara berturut – turut. Dengan struktur *tunnel* yang dimiliki oleh material oksida mangan tersebut, maka MnO_2 banyak digunakan sebagai selektif katalis, penukar ion, dan penukar molekul (Wang, Li dan Sun, 2013).

Tahap sintesis MnO_2 dapat dilakukan dengan berbagai metode, salah satunya dengan cara mereduksi larutan KMnO_4 menjadi MnO_2 dengan cara kimiawi ataupun elektrokimia. Menurut Pang & Chin (2011), sintesis nanopartikel MnO_2 dapat dilakukan secara kimiawi dengan metode *facile hydrothermal* dimana larutan KMnO_4 direduksi menggunakan larutan asam. Metode lain yang dapat digunakan adalah metode kimia basah, dengan menambahkan KMnO_4 dan Na_2SO_4 , diaduk selama 2 jam serta dikeringkan pada suhu 60°C . Namun, kedua metode ini cenderung membutuhkan *reagent* dengan harga lebih mahal dan prosesnya yang relatif lama hingga mencapai 24 jam. Metode lain untuk sintesis MnO_2 adalah metode elektrokimia. Cara elektrokimia dianggap lebih menguntungkan dibandingkan kedua metode sebelumnya. Kemurnian dan kondisi produk akhir yang didapatkan pada metode elektrokimia dipengaruhi oleh kondisi sintesis, yakni konsentrasi larutan dan rapat arus yang diberikan. Sehingga, ukuran partikel dapat dikontrol dengan mengatur kedua variabel tersebut selama proses elektrolisa (Fajaroh dkk, 2012).

Iqbal dkk (2016) melakukan penelitian tentang pengaruh morfologi MnO_2 terhadap kinerjanya sebagai superkapasitor. Tahap sintesis MnO_2 dari KMnO_4 pada suasana asam dan basa melalui metode elektrokimia menggunakan 2 elektroda karbon dengan beda potensial 2V. Proses elektrolisis pada suasana asam

dilakukan selama 30 menit, sedangkan pada suasana basa selama 24 jam. Dari hasil penelitian, proses elektrolisa pada suasana basa lebih lama dibandingkan pada suasana asam, namun lebih banyak partikel MnO_2 yang dihasilkan pada suasana asam, dan *yield* MnO_2 yang didapatkan dari keduanya masih rendah, yakni, 31,38% pada suasana asam dan 2,34% pada suasana basa. Perbedaan kondisi dan pH larutan yang digunakan saat proses sintesis menyebabkan adanya perbedaan morfologi nanopartikel yang dihasilkan.

Di sisi lain, perbedaan pH pada kondisi sintesa juga mempengaruhi kristalinitas yang terbentuk pada kondisi asam dan basa. Dari hasil uji menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), terbentuk $\gamma\text{-MnO}_2$ dengan struktur yang lebih kristalin pada suasana asam dibandingkan pada suasana basa yang cenderung berbentuk *amorf*. Ditinjau dari proses sintesisnya, pada suasana asam karakter kristal cenderung dibentuk pada suhu tinggi, sedangkan untuk suasana basa membutuhkan suhu rendah untuk membentuk struktur *amorf*. Oleh karena itu, dengan kristalinitas yang berbeda diantara kedua suasana tersebut perlu ditinjau performa elektrokatalis yang dihasilkan pada *metal air battery* (Wang dkk, 2016)

Di sisi lain, karena *yield* yang didapatkan masih relatif rendah, yakni 31,38% untuk asam dan 2,34% dalam suasana basa, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mendapatkan nanopartikel MnO_2 pada suasana asam dan basa dengan *yield* yang lebih tinggi dengan menggunakan variasi variabel pada metode elektrokimia yakni, jumlah elektroda dan tegangan pada proses elektrolisis. Selain itu, untuk mengetahui karakteristik nanopartikel MnO_2 yang terbentuk dengan mengetahui morfologi dan kristalinitas pada suasana asam dan basa terhadap aplikasinya sebagai *metal air batteries*.

I.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah disebutkan sebelumnya, maka rumusan masalah pada penelitian ini difokuskan pada :

1. Bagaimanakah pengaruh variabel multi elektroda dan tegangan pada proses elektrolisis terhadap *yield* nanopartikel MnO_2 yang dihasilkan pada suasana asam dan basa ?
2. Bagaimana karakteristik dari nanopartikel MnO_2 yang dihasilkan pada suasana asam dan basa ?
3. Bagaimana pengaruh karakteristik nanopartikel MnO_2 terhadap reduksi oksigen dan performanya sebagai elektrokatalis pada *metal air battery* ?

I.3. Tujuan Penelitian

Tujuan yang ingin dicapai dari penelitian ini, adalah sebagai berikut :

1. Melakukan sintesis nanopartikel MnO_2 pada suasana asam dan basa berdasarkan variasi jumlah elektroda dan voltase yang digunakan sehingga bisa didapatkan *yield* yang lebih tinggi dari penelitian sebelumnya
2. Mengetahui karakteristik nanopartikel MnO_2 dari KMnO_4 yang terbentuk pada suasana asam dan basa
3. Mengetahui pengaruh karakteristik nanopartikel MnO_2 pada reduksi oksigen dan performanya sebagai elektrokatalis pada *metal air battery*.

I.4. Manfaat Penelitian

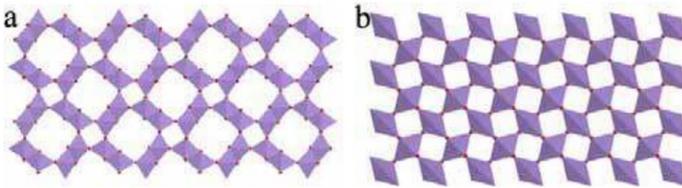
Adapun manfaat yang ingin diperoleh dari penelitian ini adalah :

1. Memberikan kontribusi data karakteristik nanopartikel MnO_2 dan *yield* yang dihasilkan ketika menggunakan variabel yang berbeda sehingga bisa didapatkan informasi tentang elektrokatalis paling bagus yang digunakan pada *metal air battery*
2. Nanopartikel MnO_2 yang dihasilkan dapat digunakan sebagai elektrokatalis dalam aplikasinya pada *metal air battery* dari material yang mudah didapat, terjangkau dan tingkat toksisitas yang rendah

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

II.1 *Manganese dioxide* (MnO_2)

Manganese dioxide merupakan salah satu material inorganik yang sangat menarik karena sifat fisika dan kimianya. *Manganese dioxide* memiliki kegunaan yang luas diantaranya sebagai elektrokatalis, pertukaran ion, adsorpsi molekular, biosensor, dan penyimpanan energi. MnO_2 memiliki struktur kristalin yang beragam dan memiliki beberapa valensi Mn. Pada dasarnya Struktur dan valensi MnO_2 hanya berasal dari satu struktur saja yaitu MnO_6 oktahedral. Kombinasi dari MnO_6 menyebabkan MnO_2 terdapat dalam berbagai jenis untuk tujuan yang spesifik.

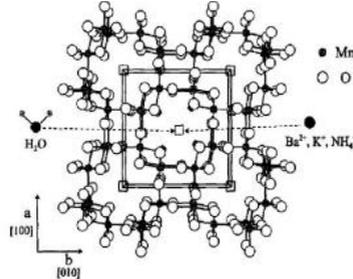


Gambar II.1 (a) Struktur dari $\alpha\text{-MnO}_2$ tersusun atas rantai ganda MnO_6 oktahedral. (b) $\beta\text{-MnO}_2$ tersusun atas rantai tunggal MnO_6 oktahedral.

Gambar II.1 (a) menunjukkan bahwa $\alpha\text{-MnO}_2$ tersusun atas rantai ganda MnO_6 oktahedral dan ruang interstitial yang terdiri dari saluran satu dimensi yang memiliki ukuran relatif (2x2) dan (1x1) yang membentang dengan arah paralel menuju sumbu c dari sel tetragonal. Sedangkan struktur dari $\beta\text{-MnO}_2$ hanya terdiri dari rantai tunggal MnO_6 oktahedral.

Gambar II.2 menunjukkan struktur memiliki simetris tetragonal dengan ruang per grup $14/m$. Kerangka memiliki ruang interstitial yang terdiri dari saluran tunggal berukuran (1x1) dan (2x2). Saluran (1x1) mewakili ruang interstitial yang ditemukan pada $\beta\text{-MnO}_2$. Kation seperti Ba^{2+} (*hollandite*), K^+ (*cryptomelane*), NH_4^+ , atau O_2^- anion (dari H_2O (atau H_3O^+) dan Li_2O) yang menstabilkan kerangka MnO_2 dengan cara mengisi sebagian pusat

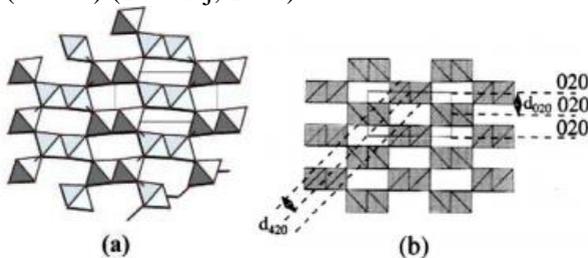
dari saluran (2x2) pada posisi khusus (0, 0, z), biasanya mendekati (0, 0, 1/2). Jika oksigen mengisi bagian ini, maka struktur akan membentuk susunan baris tertutup untuk oksigen dengan lapisan paralel pada bidang (110). Kerangka $\alpha\text{-MnO}_2$ di alam (mineral) distabilkan dengan kation seperti Ba^{2+} (*hollandite*) dan K^+ (*cryptomelane*) atau dengan ion NH_4^+ yang terletak didalam saluran besar (2x2) (Xu dan Bao, 2011).



Gambar II.2 Struktur $\alpha\text{-MnO}_2$ jika dilihat dari bagian bawah dari sumbu c – unit sel

(Xu dan Bao, 2011)

Pertumbuhan dua atau lebih terowongan juga dapat terjadi pada MnO_2 . Menurut penelitian yang dilakukan oleh Devaraj terdapat Pertumbuhan yang tidak beraturan dari terowongan (1x1) (*pyrolusite*) dan terowongan (1x2) (*ramsdellite*) pada struktur $\gamma\text{-MnO}_2$ (*nsutite*) (Devaraj, 2008).



Gambar II.3 (a) struktur dari $\gamma\text{-MnO}_2$ dengan pertumbuhan yang tidak beraturan dari terowongan (1x1) (*pyrolusite*) dan (1x2) (*ramsdellite*). (b) (1x2) *ramsdellite-MnO}_2*

Gambar II.3 menunjukkan struktur dari γ - MnO_2 . *Ramsdellite* tersusun atas rantai ganda MnO_6 (**Gambar II.3b**) yang dihubungkan bersama untuk membentuk terowongan berukuran (1×2) *octahedral cross section*. *Ramsdellite* hanya ditemukan pada alam sedangkan produk sintesis γ - MnO_2 mengandung *pyrolusite* (1×1) .

Setiap struktur polimorfi MnO_2 memiliki ukuran struktur yang berbeda – beda dimana ditentukan oleh jumlah dari subunit oktahedral $(n \times m)$. Contohnya, α - MnO_2 terdiri dari rantai ganda MnO_6 oktahedral dan membentuk terowongan 1D (2×2) dan (1×1) pada unit sel tetragonal. Ukuran terowongan (2×2) kurang lebih $\sim 4,6$ angstrom, ukuran ini cukup besar untuk insersi atau ekstraksi kation. Sedangkan struktur γ - MnO_2 tersusun atas struktur ramsdellite (1×2) dan pirolusit (1×1) . β - MnO_2 memiliki struktur terowongan menampung kation. Selanjutnya, δ - MnO_2 tersusun atas struktur 2D yang memiliki *interlayer* berukuran ~ 7 angstrom. Dengan spesifikasi tersebut memungkinkan adanya jumlah yang signifikan untuk air maupun kation untuk stabilisasi seperti Na^+ atau K^+ . Struktur terakhir, λ - MnO_2 yang memiliki struktur terowongan 3D dengan bentuk yang lebih terbuka dibandingkan β - MnO_2 sehingga memungkinkan terjadinya difusi kation sebagian diantara 2D dan 1D (Xu dan Bao, 2011).

Sifat elektrokatalis dari MnO_2 salah satunya tergantung oleh struktur kristal. Kemampuan elektrokatalis dari MnO_2 dengan struktur polimorfi berbeda memiliki kemampuan semakin meningkat dari β - $< \lambda$ - $< \gamma$ - $< \alpha$ - . α - MnO_2 adalah jenis MnO_2 dengan kemampuan elektrokatalis paling bagus karena memiliki struktur kristal yang cukup luas untuk menampung dan mendekomposisi molekul oksigen (Cao *dkk*, 2012).

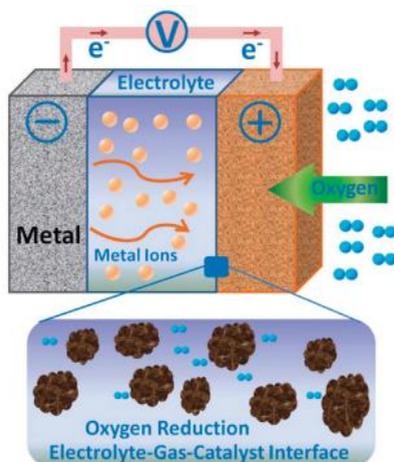
II.2 Metal Air Battery

Metal air battery menghasilkan energi listrik melalui reaksi redoks antara logam dan oksigen dari udara. Pada bagian katoda memiliki struktur berpori yang memungkinkan tersedianya pasokan oksigen yang berlimpah langsung dari udara atmosfer.

Baterai jenis ini juga memiliki densitas energi yang cukup tinggi karena oksigen pada katoda tidak disimpan di dalam baterai namun berasal dari udara luar. Logam pada anoda memiliki rasio valensi elektron terhadap inti atom yang cukup tinggi, nilai densitas energi *metal air battery* tertinggi dapat mencapai 32000 kg/Wh sedangkan nilai densitas energi pada bahan bakar seperti bensin berkisar pada 14000 kg/Wh.

Dalam perkembangannya, teknologi *metal – air battery* memiliki beberapa kelemahan diantaranya adalah efisiensi rendah pada anoda dan reaksi pada katoda yang cukup lambat. Masalah yang sering timbul pada anoda adalah terbentuknya passivasi. Passivasi adalah lapisan tambahan yang terbentuk di sekitar elektroda sehingga menghambat masuknya oksigen kedalam elektroda. Passivasi ini menyebabkan terbentuknya akumulasi oksida logam, hidroksida, dan senyawa lain menyebabkan terhambatnya proses *discharging* material aktif yang ada. *Self discharge* dan korosi pada anoda logam menurunkan efisiensi pada anoda dan memperpendek umur baterai. Sedangkan pada katoda masalah yang sering timbul adalah reaksi yang cukup lambat dan rendahnya reaksi *reversible* oksigen yang meliputi reaksi reduksi oksigen (ORR) serta reaksi evolusi oksigen (OER).

Metal Air Battery terdiri dari anoda logam, katoda berpori, dan elektrolit. Anoda logam berperan sebagai oksidator dan melepaskan elektron keluar baterai ketika proses *discharge*. Pada saat yang sama, oksigen akan berdifusi ke dalam katoda, menerima elektron dari anoda dan oksigen mengalami reduksi lalu bereaksi dengan ion logam menjadi senyawa logam oksida. Pada saat sel mengalami proses *charging* (untuk *rechargeable metal air battery*), proses ini akan berbalik dengan terjadinya reaksi evolusi oksigen (OER) di dalam larutan elektrolit. Reaksi dan produk pada *metal – air battery* akan bervariasi hal ini ditentukan oleh jenis logam, elektrolit, dan katalis yang digunakan.



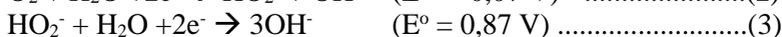
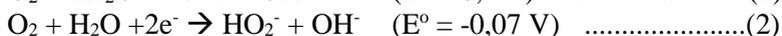
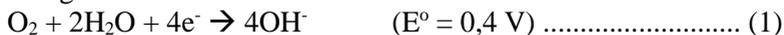
Gambar II.4 Skema Kerja *Metal Air Battery*

Berikut ini terdapat beberapa contoh reaksi anoda dan reaksi keseluruhan pada *metal air battery* dengan elektrolit basa. V^α adalah potensial standart (E°) dapat diketahui dengan mengasumsikan potensial pada reaksi katoda yang bernilai 0,4 V. Nilai ini didapatkan dari *Standart Hydrogen Electrode* (SHE).

Tabel II.1. Reaksi Anoda serta Seluruh Reaksi pada *Metal Air Battery*

<i>Metal air – cells</i>	Reaksi Anoda (a) dan reaksi overall (o)	E°/V^α
Zn-air	(a) $Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$	-1,25
	(o) $2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$	1,65
Mg-air	(a) $2Mg + 4OH^- \rightarrow 2Mg(OH)_2 + 4e^-$	-2,69
	(o) $2Mg + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2$	3,09
Al-air	(a) $Al + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 + 3e^-$	-2,31
	(o) $4Al + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow Al(OH)_3$	2,71
Li-air	(a) $Li + OH^- \rightarrow LiOH + e^-$	-2,95
	(o) $4Li + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4LiOH$	3,35

Sedangkan reaksi yang terjadi pada katoda yaitu reaksi reduksi oksigen yang masuk melalui pori – pori katoda dapat diuraikan sebagai berikut:

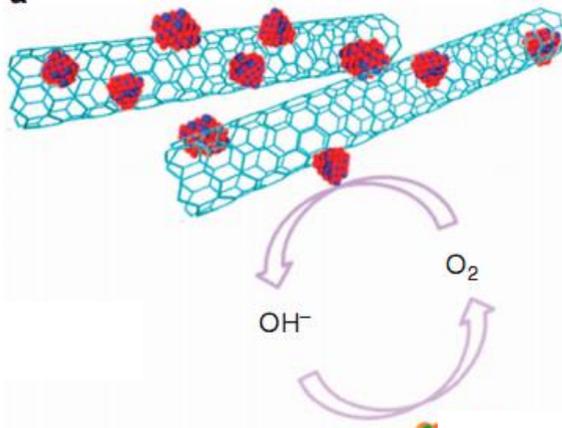


Reaksi reduksi oksigen terdiri dari reaksi elektrokimia kompleks yang melibatkan lebih dari satu langkah transfer elektron. Reaksi diatas terjadi pada *metal air battery* dengan elektrolit basa dan anoda dari logam transisi. *Oxygen Reduction Reactions* (ORR) memiliki mekanisme yang beragam yang ditentukan oleh jenis elektrolit dan katalis yang digunakan (Cheng dan Chen, 2012).

II.3 Elektrokatalis pada *Metal Air Battery*

Reaksi pada katoda secara umum berlangsung menggunakan elektrokatalis. Beberapa jenis bahan telah digunakan sebagai Elektrokatalis pada *metal – air battery* diantaranya logam mulia, campuran logam, logam transisi, dan logam dari senyawa makrosiklik. Logam dari golongan transisi merupakan jenis yang paling sering digunakan hal ini dikarenakan keberlimpahannya, murah, dan ramah lingkungan. Walaupun beberapa senyawa kurang stabil pada media asam, namun senyawa – senyawa dari golongan ini cukup stabil pada elektrolit basa. Logam golongan transisi dikenal memiliki sejumlah valensi. Contohnya adalah Mn yang memiliki lebih dari satu valensi diantaranya Mn (II), Mn (III), dan Mn (IV). Pada ORR, senyawa mangan berperan sebagai *oxygen acceptor*/donor mediator dan membantu transfer elektron. Struktur *amorf* pada senyawa Mn sangat berpengaruh sebagai kinerjanya sebagai elektrokatalis. Kemampuan elektrokatalis pada MnO₂ secara umum dapat diurutkan sebagai berikut α - > β - > γ -MnO₂. Hal ini didasarkan pada kemampuan konduksi listrik dan luas permukaan.

Dalam penggunaannya sebagai katalis untuk penelitian ini, MnO_2 membutuhkan katalis *support* yaitu *Nickel foam*. MnO_2 akan dibentuk menjadi larutan homogen seperti tinta yang kemudian dicetak pada *Nickel foam*. Nanopartikel MnO_2 akan mengisi pori – pori dari *Nickel foam*. Kombinasi dari *Nickel foam* dan MnO_2 ini yang akan berperan sebagai elektrokatalis pada katoda dengan menerima elektron dari katoda untuk mereduksi oksigen dari udara. Selain itu dengan adanya elektrokatalis dapat menghindari terbentuknya passivasi sehingga meningkatkan kemampuan *metal air battery*. Berikut adalah mekanisme terjadinya reaksi reduksi dan evolusi oksigen terlampir pada **Gambar II.5** :



Gambar II.5 Skema Elektrokatalis pada *Metal Air Battery*

Elektrokatalis mempercepat terjadinya *Oxygen Reduction Reaction* (ORR) dan *Oxygen Evolution Reaction* (OER). ORR adalah reaksi reduksi oksigen yang masuk melalui pori – pori katoda yang kemudian digunakan untuk bereaksi dengan logam anoda membentuk oksida logam. Reaksi yang terjadi pada ORR secara umum adalah sebagai berikut:



Kebalikan dari ORR adalah OER dimana akan dihasilkan oksigen dari ion hidroksida yang kemudian digunakan untuk reaksi balik

sel ketika dalam fase *charging*. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



II.4 Sintesis MnO₂

Mangan oksida disintesis dari kalium permanganate (KMnO₄) melalui mekanisme elektrolisis. Pada elektrolisis Mangan (IV) oksida dibutuhkan sumber tegangan arus searah untuk menguraikan ion – ion pada larutan elektrolit. Pada proses elektrolisis ini digunakan elektroda *carbon* yang bersifat *inert*. Mekanisme yang terjadi ketika pada larutan elektrolit mulai dialirkan arus listrik adalah ion negatif akan bergerak ke arus positif dan ion positif akan bergerak ke arus negatif. Reaksi kimia yang terjadi pada masing – masing elektroda dapat diketahui dari potensial standar oksidasi/reduksi dari masing – masing spesies. Penelitian ini menggunakan dua metode dalam sintesis Mangan (IV) oksida yaitu metode basa dan metode asam. Pada metode basa, digunakan larutan KMnO₄ dan KOH yang nantinya akan direduksi menjadi Mangan (IV) Oksida dan empat ion hidroksida. Reaksi reduksi yang terjadi metode basa adalah sebagai berikut:

1. $\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^- \quad E^0 = +0,595 \text{ Volt}$
2. $2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \quad E^0 = -0,827 \text{ Volt}$
3. $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K} \quad E^0 = -2,99 \text{ Volt}$

(Electrochemical series table)

Sedangkan reaksi oksidasi yang paling mungkin terjadi pada sintesis Mangan (IV) Oksida adalah sebagai berikut :



Pada sintesis Mangan (IV) Oksida dengan metode asam ditambahkan larutan asam kedalam larutan kalium permanganate. Penambahan larutan asam ini digunakan untuk mengatur derajat keasaman dari reaksi. Reaksi kimia yang terjadi adalah sebagai berikut:

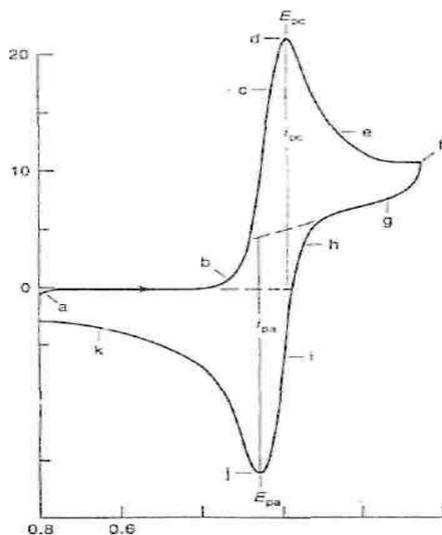


Selama proses elektrolisis dilakukan pengadukan agar reaksi tidak hanya berlangsung pada salah satu jenis elektroda.

Produk yang dihasilkan kemudian dicuci menggunakan air demin hingga bersih dari pengotor – pengotor yang ada. Hasil dari pencucian ini kemudian dikeringkan dengan menggunakan oven hingga terbentuk serbuk MnO_2 .

II.5 Voltametri Siklik

Voltametri siklik merupakan teknik yang banyak digunakan untuk mendapatkan informasi tentang reaksi elektrokimia (Evans et al. 1983; Lund & Hummerich 2001). Voltamogram dari voltametri siklik diperoleh dari *scan* potensial melawan densitas arus pada kecepatan scan tertentu. Dari voltamogram siklik dapat diperoleh beberapa nilai parameter penting, seperti terlihat pada **Gambar II.6**, potensial puncak anoda (E_{pa}) pada nilai puncak arus anoda (i_{pa}) dan potensial puncak katoda (E_{pk}) pada puncak arus katoda (i_{pk}).



Gambar II.6 Contoh Voltamogram, Voltametri Siklik dengan Sistem Reversibel

Instrumen yang digunakan pada metode volametri siklik adalah peralatan Autolab potensiostatik dengan menggunakan tiga

jenis elektroda, yaitu elektroda kerja (dalam penelitian digunakan *Nickel foam* + MnO_2); *counter* elektroda (dalam penelitian ini digunakan *platina*); dan elektroda pembanding Ag/AgCl.

Mengingat bahwa dalam CV digunakan elektroda pembanding perak-perak klorida, maka berikut ini dipaparkan beberapa nilai potensial reduksi dari reaksi kimia terhadap Ag/AgCl yang kemungkinannya ikut terlibat dalam reaksi oksidasi-reduksi pada sintesis MnO_2 . Paparan beberapa nilai potensial reduksi terhadap pembanding elektroda perak-perak klorida dan elektroda hidrogen normal dapat dilihat pada **Tabel II.2**.

Tabel II.2 Nilai Potensial Reduksi Terhadap Elektroda Pembanding Ag/AgCl dan Terhadap Elektroda Pembanding NHE

No	Elektroda pembanding	Reaksi reduksi	E vs. Ag/AgCl (V)	E vs NHE (V)
1		$4H^+ + O_2 + 4e \rightarrow 2H_2O$	1,032	+1,23
2		$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,39	+0,588
3	Ag/AgCl	$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$	0	0,198
4		$2H_2O + 2e \rightarrow 2H_2 + 2OH^-$	-1,028	-0,83
5	Hidrogen normal	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	-0,198	0

II.6 Polarisasi Linier

Ketika sebuah spesimen logam tercelup di dalam medium yang korosif, proses oksidasi dan reduksi terjadi pada permukaan logam tersebut. Pada umumnya, spesimen teroksidasi (terkorosi) dan medium (pelarut) tereduksi. Di dalam medium asam, ion hidrogen akan berkurang. Spesimen harus berfungsi sebagai anoda dan katoda sehingga arus anodik dan katodik terjadi pada permukaan spesimen.

Prinsip yang digunakan dalam uji polarisasi linier adalah jika anoda dan katoda yang ada dalam elektrolit terhubung singkat, maka reaksi anodik dan katodik yang berlangsung dan sistem sel elektrokimia akan bergerak dari kesetimbangan. Jika sel elektrokimia tidak lagi dalam keadaan kesetimbangan, maka potensial kedua elektroda pun akan bergeser dari potensial termodinamikanya. Peristiwa bergesernya potensial elektroda dari potensial kesetimbangannya ini disebut sebagai polarisasi. Elektroda dapat terpolarisasi dengan menggunakan tegangan dari eksternal atau spontan dari kondisi kesetimbangannya. Polarisasi dikatakan anodik ketika proses anodik pada elektroda dipercepat dengan memindahkan potensial ke arah positif, dan dikatakan katodik ketika proses dipercepat dengan memindahkan potensial ke arah negatif. Selain itu dari polarisasi linier juga didapatkan nilai *Open Circuit Potential* (OCP) adalah perbedaan potensial dari elektroda kerja (*Ni-foam* dengan loading MnO_2) terhadap elektroda *reference* (Ag/AgCl) ketika arus pada sistem bernilai nol atau dimana arus pada katoda dan anoda dalam keadaan seimbang. Pada umumnya OCP dari sebuah elektroda adalah parameter termodinamika yang memberikan informasi tentang kecenderungan elektroda kerja terlibat dalam reaksi korosi elektrokimia terhadap medium di sekitarnya. Nilai OCP ini kemudian digunakan untuk membantu menentukan densitas arus maksimum yang dapat dihasilkan oleh elektrokatalis.

II.6 Hasil Penelitian Terdahulu

Pada penelitian ini, nanopartikel MnO_2 disintesis dengan menggunakan metode elektrokimia. Chrysty dan Prasetyo (2014) telah berhasil mensintesis MnO_2 dari KMnO_4 dengan metode elektrolisis pada suasana asam. Dari penelitian tersebut, Partikel MnO_2 hasil sintesis dipengaruhi oleh suhu *annealing*. Kemudian Viscariny dan Rokhimah (2015) juga berhasil melakukan sintesis nanopartikel MnO_2 dalam suasana basa. Dari percobaan tersebut didapatkan bahwa MnO_2 hasil sintesis dalam suasana basa memiliki kristalinitas yang rendah sehingga mempengaruhi

kemampuan penyimpanan energinya. Berikut adalah beberapa hasil penelitian sintesis MnO_2 yang pernah dilakukan pada beberapa penelitian sebelumnya pada **Tabel II.3** :

Tabel II.3. Perkembangan Sintesis MnO_2

No.	Peneliti	Judul	Hasil
1.	Yang dkk., 2008	<i>Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Characterization of $\alpha\text{-MnO}_2$ Nanorods as Cathode Material for Lithium batteries</i>	Dihasilkan partikulat MnO_2
2.	Min-min, Z. dkk, 2010	<i>Template synthesis of MnO_2/CNT nanocomposite and its application in rechargeable lithium batteries</i>	Partikulat yang dihasilkan MnO_2 . Memiliki kapasitas penyimpanan yang besar namun karakteristik kristal yang buruk.
3	Shen dkk, 2013	<i>A high-energy-density micro supercapacitor of asymmetric configuration by using micro-fabrication technologies</i>	Partikulat yang dihasilkan MnO_2 . Memiliki kapasitansi yang besar
4	Feng dkk, 2014	<i>MnO_2 prepared by hydrothermal method and electrochemical performance as</i>	Didapatkan MnO_2 dengan metode Hidrothermal

No.	Peneliti	Judul	Hasil
		<i>anode for lithium-ion battery</i>	
5	Almira, C. Prasetyo, 2014	Sintesis MnO ₂ dengan Teknik Elektrokimia dan Aplikasinya sebagai Superkapasitor	Partikulat yang dihasilkan MnO ₂ pada suasana yang korosif (asam)
6	Viscarini, Nur Rokhima, Minta Yuwana, 2014	Sintesis Partikel MnO ₂ dengan Teknik Elektrokimia dalam Sel Membran	Partikulat yang dihasilkan MnO ₂ dengan kristalinitas yang buruk.
7	Chafid dkk, 2015	Pengaruh <i>Annealing</i> terhadap Kristalinitas MnO ₂ Hasil Sintesis dengan Metode Elektrokimia	Ukuran kristal membesar seiring bertambahnya suhu annealing, menyebabkan luas permukaan berkurang
8	Iqbal dkk, 2016	Pengaruh Morfologi Partikel MnO ₂ terhadap Kinerjanya sebagai Superkapasitor	MnO ₂ dengan ukuran partikel yang besar dan ukuran Kristal yang kecil memiliki spesifik kapasitansi yang lebih baik dibandingkan dengan MnO ₂ dengan ukuran partikel yang kecil

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

III.1 Garis Besar Penelitian

Garis besar penelitian ini terdiri dari 2 bagian yaitu:

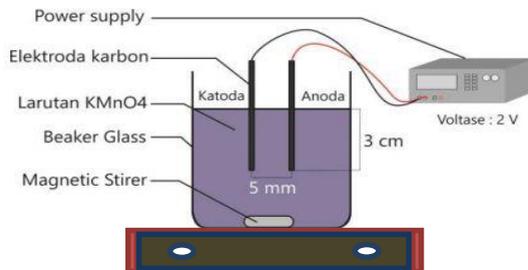
- a. Sintesis MnO_2 dari larutan KMnO_4
- b. Uji karakteristik dan elektrokatalis MnO_2 sebagai *metal air batteries*

Sintesis MnO_2 dengan metode asam mengacu pada prosedur penelitian yang telah dilakukan oleh Iqbal dkk, sedangkan untuk sintesa MnO_2 dengan metode basa mengacu pada prosedur penelitian yang telah dilakukan oleh Chafid, Muhammad (2014) seperti yang terlampir pada **Sub Bab III.5. Prosedur Penelitian.**

III.2 Bahan Penelitian

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1. KMnO_4 99,5% | 5. <i>N-Methylpyrrolidone</i> (NMP) |
| 2. H_2SO_4 97% | 6. pVdF |
| 3. Elektroda (Carbon) | 7. Air demin |
| 4. <i>Nickel foam</i> | 8. KOH 0,6 M |

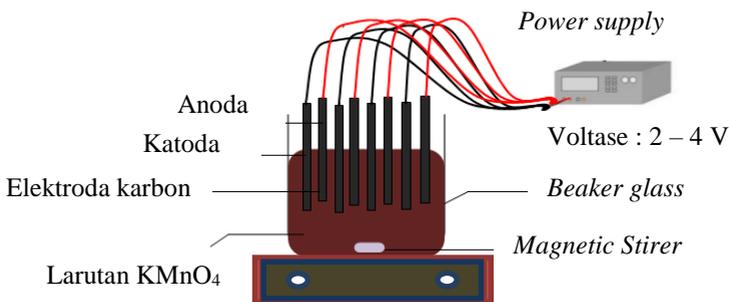
III.3 Skema Peralatan Penelitian



Gambar III.1 Sintesis MnO_2 Metode Elektrokimia dengan 1 Pasang Elektroda

Sintesa MnO_2 dilakukan pada sebuah sel elektrokimia. Sel elektrokimia merupakan sebuah *beaker glass* berukuran 600 ml

yang berisi larutan elektrolit. Pada penelitian ini digunakan 1 & 4 pasang elektroda yang terdiri dari katoda dan anoda. Pada setiap elektroda dihubungkan kepada catu daya DC yang akan divariasikan nilainya sesuai dengan variabel percobaan yang digunakan. Anoda dihubungkan pada kutub positif dan katoda dihubungkan pada kutub negatif. Berikut skema sintesis MnO_2 multi elektroda terlampir pada **Gambar III.2** berikut :

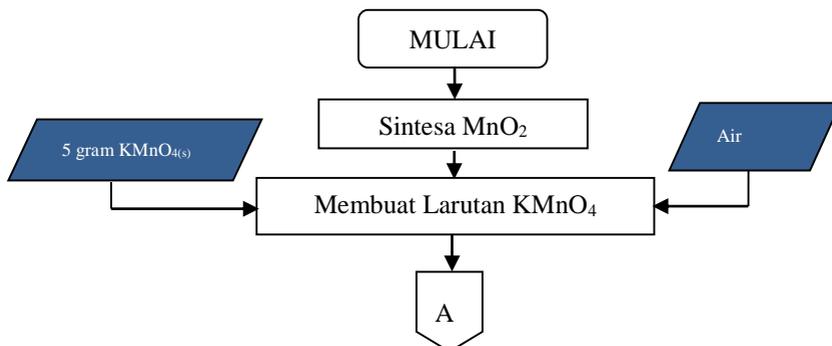


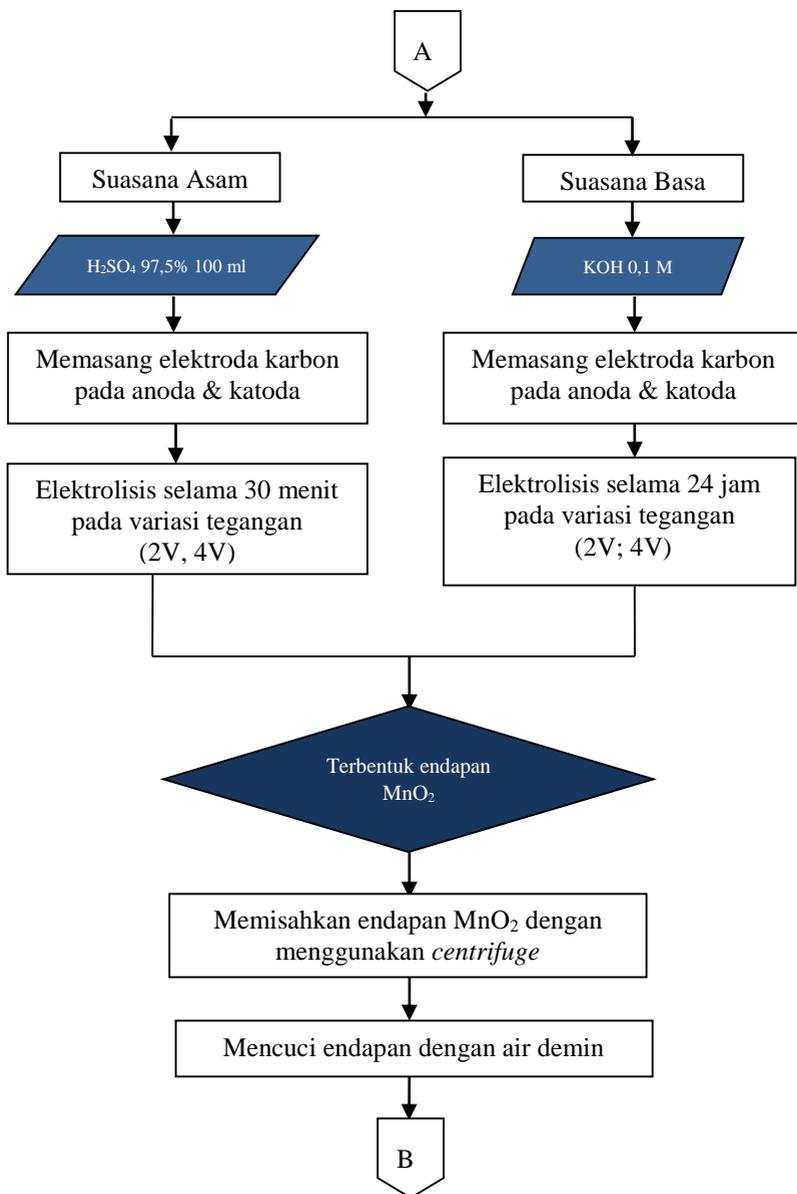
Gambar III.2 Skema Sintesis MnO_2 dengan 4 Pasang Elektroda

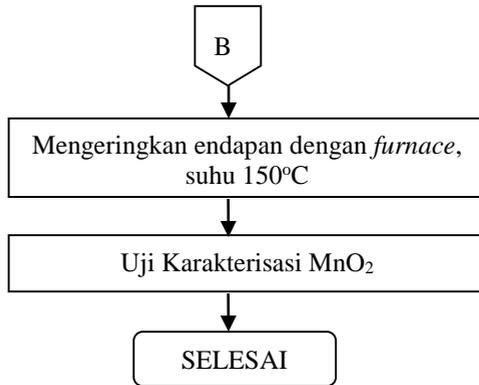
III.4 Flowchart Metodologi Penelitian

Untuk *flowchart* metodologi penelitian pada sintesa MnO_2 dari KMnO_4 dan aplikasinya sebagai elektrokatalis terlampir pada **Gambar III.3** dan **Gambar III.4** berikut

a. Sintesis MnO_2

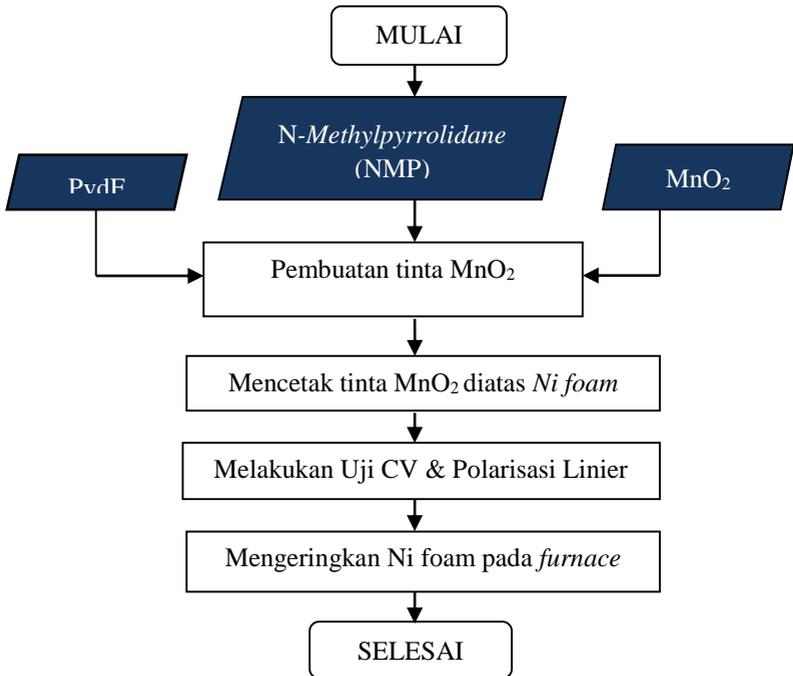






Gambar III.3. Flowchart Sintesis MnO₂

b. Aplikasi MnO₂ sebagai Elektrokatalis



Gambar III.4 Flowchart Aplikasi MnO₂ sebagai Elektrokatalis

III.5 Prosedur Penelitian

1. Sintesa MnO₂ Suasana Asam dan Basa

a. Suasana Asam

- Larutan KMnO₄ dibuat dengan menambahkan 300 ml air demin kedalam 5 gram KMnO₄, diaduk dengan *magnetic stirrer* agar larutan homogen
- Larutan H₂SO₄ 100 ml ditambahkan kedalam larutan, pH larutan sebelum elektrolisis ± 0,2
- Proses elektrolisis dilakukan selama 30 menit dengan tegangan 2V dan 4V menggunakan DC meter disertai pengadukan.

b. Suasana Basa

- Larutan KMnO₄ 0,079 M dibuat dengan mencampurkan 400 ml air demin dengan 5 gram KMnO₄, kemudian ditambahkan KOH 0,1 M hingga pH sebelum proses elektrolisis mencapai 9
- Proses elektrolisis dilakukan selama 24 jam dengan tegangan 2V dan 4V menggunakan DC meter disertai pengadukan.

Untuk memisahkan partikel yang terbentuk dari *impurities* dilakukan pengendapan dengan menggunakan *centrifuge* kemudian partikel dicuci sampai bersih dari *impurities* menggunakan air demin. Endapan partikel yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam *furnace*.

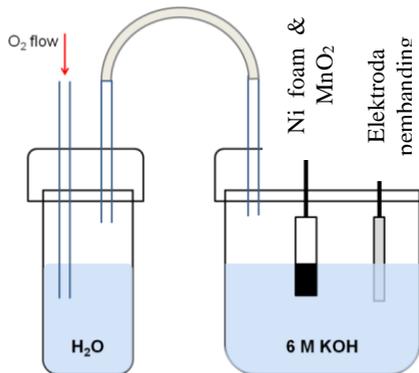
2. Pembuatan Sampel Elektrokatalis

- Tinta MnO₂ dibuat dengan cara mencampur secara merata serbuk MnO₂ dengan *Polyvinylidenedifluoride* (pVdF) dan *N-Methylpyrrolidone* (NMP) dengan perbandingan MnO₂ : pVdF = 10:1 secara berturut-turut
- Tinta MnO₂ dicetak diatas *Ni-foam*
- Dikeringkan di dalam *furnace*
- Dilakukan Uji *Cyclic Voltametri* (CV) untuk mengetahui reaksi reduksi O₂ dan Uji Polarisasi Linier untuk

mengetahui rate kinetika menggunakan Autolab PGSTAT 302N

3. Tahap Uji Elektrokatalis

Setelah dilakukan pembuatan elektrokatalis, maka dilakukan uji karakterisasi dengan menggunakan AUTOLAB PGSTAT 302N. Sampel elektrokatalis yang sudah dibuat digunakan sebagai elektroda kerja, Platina (Pt) digunakan sebagai *counter electrode* untuk pengukuran elektrokimia dan elektroda pembanding yang digunakan adalah Ag/AgCl. Elektrolit yang digunakan adalah larutan elektrolit KOH 0,6 M. Pengukuran voltametri siklik ini dilakukan berulang dalam 10 siklus pada rentang tegangan terpasang -1 sampai 1 V pada temperatur ruangan menggunakan *scan rate* yang bervariasi, yaitu 0,1 V/s. Sedangkan, untuk uji polarisasi linier berlangsung dari rentang -0,1 hingga 0,1 V pada scan rate 0,001 V/s. Berikut skema Uji Elektrokatalis yang digunakan terlampir pada **Gambar III.5** sebagai berikut :



Gambar III.5. Skema Uji Elektrokatalis

III.6. Uji Karakterisasi Nanopartikel MnO₂

Karakterisasi produk dilakukan dengan mengamati properti berikut:

a. Analisa BET

Analisa ini dilakukan dengan mengambil sedikit sampel dari produk yang telah terbentuk dan mengalisanya dengan BET (*Brunauer-Emmet-Teller NOVA 1200 Quantachrom series*). Dari hasil ini didapatkan luas permukaan, volume pori, dan diameter pori.

b. Karakterisasi dengan XRD

Dari analisa XRD (*X-Ray Diffraction*) didapatkan peak yang dihasilkan oleh difraksi sinar X untuk mengetahui kemurnian dari partikel MnO₂ yang dihasilkan. Dari analisa tersebut juga dapat ditunjukkan berapa persen kuantitas dari MnO₂. Alat analisa ini menggunakan PAN *analytical series*.

c. Karakterisasi dengan SEM

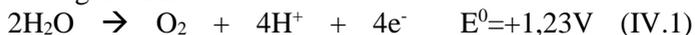
Dari analisa SEM (*Scanning Electron Microscopy*) ini dapat diketahui bentuk morfologi dari partikel MnO₂ yang dihasilkan dari tahap sintesis. Dengan menggunakan hamburan sinar elektron berenergi tinggi, dapat diketahui detail morfologi, ukuran dan bentuk dari suatu nanopartikel. Selama pengujian digunakan alat Zeiss Evo MA 10.

halaman ini sengaja dikosongkan

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

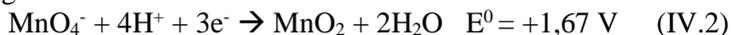
Manganese dioxide (MnO_2) merupakan salah satu oksida logam transisi yang dapat digunakan untuk mencegah adanya lapisan passivasi yang terbentuk pada *metal air battery* dan juga sebagai elektrokatalis. Ketersediaannya yang melimpah, tingkat toksisitas yang rendah, harga yang terjangkau dan ramah lingkungan merupakan keunggulan dari logam transisi ini. Untuk mengetahui peran MnO_2 dalam kinerjanya sebagai elektrokatalis dalam *metal air battery*, terdapat 3 tahap utama yang dilakukan : sintesis nanopartikel MnO_2 dengan metode elektrokimia, karakterisasi partikel yang dihasilkan dan tahap pengujian kemampuannya dalam mereduksi oksigen dalam *metal air battery*.

Tahap pertama, sintesis MnO_2 dilakukan dalam dua suasana yaitu suasana asam dan basa dengan metode elektrokimia dengan variasi jumlah elektroda dan voltase. Perbedaan kondisi sintesis MnO_2 yang digunakan dikontrol dari pH yang digunakan, dimana pada suasana asam digunakan $\text{pH} = \pm 0,2$, sedangkan pada suasana basa berada pada $\text{pH}=9$ yang berlaku untuk seluruh variabel. Partikel MnO_2 sendiri terbentuk dari reduksi KMnO_4 menjadi MnO_2 pada katoda. Pada suasana asam, sebanyak 5 gram padatan KMnO_4 dilarutkan kedalam 300 ml air demin dan ditambahkan 100 ml larutan H_2SO_4 pekat secara perlahan kedalam larutan KMnO_4 sehingga diperoleh larutan dengan konsentrasi KMnO_4 sebesar 0,079 M. Elektroda yang digunakan pada proses elektrolisis ini adalah karbon karena sifatnya yang *inert* sehingga diharapkan tidak ikut bereaksi selama proses sintesis berlangsung dengan metode elektrokimia, elektrolisis melibatkan anoda yang bermuatan positif (oksidasi) dan katoda yang bermuatan negatif (reduksi). Pada anoda, terjadi oksidasi H_2O untuk suasana asam dan basa sebagai berikut :



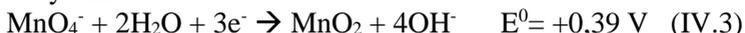
Sedangkan, untuk suasana asam reaksi reduksi pada katoda

melibatkan transfer ion H^+ akibat adanya penambahan H_2SO_4 sebagai berikut:



Pembentukan endapan MnO_2 terjadi di daerah katoda, dimana pada daerah itu MnO_4^- direduksi dari Mn^{7+} menjadi Mn^{4+} . Setelah dilakukan penambahan larutan H_2SO_4 pekat tersebut suasana larutan menjadi sangat asam. Suasana yang sangat asam tersebut diciptakan agar terbentuk endapan MnO_2 yang sempurna. Hal itu didukung oleh persamaan reaksi (IV.2) dimana dibutuhkan 4 mol H^+ untuk bereaksi dengan 1 mol MnO_4^- untuk membentuk 1 mol endapan MnO_2 . Sehingga dibutuhkan asam (H^+) berlebih untuk menghasilkan endapan MnO_2 yang optimum.

Pada proses sintesis MnO_2 suasana basa dilakukan didalam *beaker glass* 600 ml. Sebanyak 5 gram padatan $KMnO_4$ dilarutkan kedalam 400 ml air demin sehingga terbentuk larutan $KMnO_4$ dengan konsentrasi 0,079 M. Kemudian, ditambahkan larutan KOH 0,1 M hingga pH mencapai 9. Elektroda yang digunakan sama dengan proses sintesis pada suasana asam yaitu menggunakan elektroda karbon. Berikut reaksi yang terjadi di katoda yakni :



Pada dasarnya, endapan MnO_2 akan sulit terbentuk pada suasana basa dibandingkan asam. Hal ini dibuktikan dengan waktu elektrolisa yang berbeda diantara kedua suasana sintesa tersebut, suasana asam selama 30 menit dan basa selama 24 jam. Selain itu, untuk mencegah ion MnO_4^- yang bermuatan negatif cenderung bergerak ke daerah anoda yang bermuatan positif, maka saat proses elektrolisa diaduk dengan *magnetic stirrer*. Diharapkan MnO_4^- berada di daerah katoda agar tereduksi dari Mn^{7+} menjadi Mn^{4+} sehingga terbentuk endapan MnO_2 . Di sisi lain, apabila MnO_4^- cenderung bergerak ke anoda, maka ion Mn tidak akan tereduksi.

Setelah endapan MnO_2 diperoleh, langkah selanjutnya adalah memisahkan endapan MnO_2 dengan larutan induknya menggunakan *centrifuge* serta dilakukan pencucian untuk membersihkan endapan dengan air demin. Endapan MnO_2

selanjutnya dikeringkan didalam furnace dengan suhu 150⁰C. Suhu tersebut dipilih agar air yang kemungkinan ikut dalam endapan pada proses elektrolisis akan menguap dengan sempurna sehingga diperoleh serbuk MnO₂ murni.

Tahap kedua, dilakukan uji karakteristik nanopartikel MnO₂ yang dihasilkan meliputi *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui kemurnian partikel MnO₂ dan karakter kristal yang dibentuk, *Brunauer Emmet Teller* (BET) untuk menguji luas permukaan dan diameter pori serta *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengetahui morfologi MnO₂ yang terbentuk.

Selain itu, juga dilakukan pengujian untuk mengetahui kinerja MnO₂ dalam aplikasinya sebagai elektrokatalis pada metal air battery. Nanopartikel MnO₂ yang telah disintesis dibentuk menjadi tinta dengan ditambahkan pVdF sebagai *binder* dan NMP sebagai *solvent* dan dilapiskan ke *Ni-foam*. Selanjutnya, sampel yang telah terbentuk dikeringkan di oven pada suhu 80⁰C selama 40 menit. Setelah kering, dihitung *loading* MnO₂ dalam setiap sampelnya dan diuji *Cyclic Voltametry* untuk mengetahui kemampuannya dalam mereduksi oksigen dan *Linear Polarization* untuk mengetahui *rate* kinetika yang berlangsung.

Berikut adalah hasil penelitian yang telah didapatkan berkaitan dengan faktor yang diuji terkait dengan tujuan yang ingin dicapai, sebagai berikut :

IV.1 Pengaruh Variasi Jumlah Elektroda, Voltase dan Konsentrasi KMnO₄ terhadap Yield yang Dihasilkan

Dari tahap proses sintesa MnO₂ dengan metode elektrolisa, digunakan variasi jumlah elektroda dan voltase untuk kedua kondisi, asam dan basa. Karena, dari proses tersebut diinginkan untuk mendapatkan *yield* MnO₂ yang lebih tinggi dibandingkan pada penelitian sebelumnya. Iqbal dkk (2016) berhasil mensintesis MnO₂ pada suasana asam dan basa sebesar 1,5691 dan 0,1169 gram secara berturut – turut. Dengan massa KMnO₄ awal sebesar 5 gram, dihasilkan % *yield* massa sebesar 31,38% untuk asam dan 2,34% pada suasana basa. Dengan

menggunakan skema baru pada proses elektrolisis, dihasilkan MnO_2 dengan produk yang lebih tinggi.

Berikut hasil dari sintesis MnO_2 dalam variasi jumlah elektroda dan voltase, dengan massa awal reaktan adalah 5 gram dan mol awal reaktan ($KMnO_4$) sebesar 0,032 mol yang dapat dirangkum dalam tabel berikut:

Tabel IV.1 Perbandingan Hasil Sintesis MnO_2

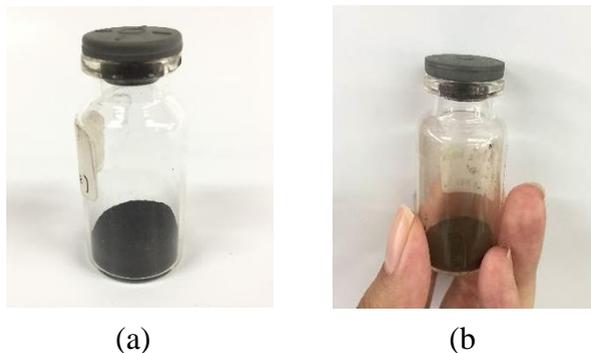
Suasana	Jumlah elektroda	Voltase (V)	Massa Endapan (gr)	Mol Endapan (mol)	Yield assa (%)	Yield Mol (%)
Asam	2	2	2,0504	0,0236	1,01	74,54
	8	2	2,9552	0,0340	9,10	107,43
	8	4	4,8024	0,0552	6,05	174,59
Basa	2	2	0,1058	0,0012	2,12	3,85
	8	2	0,2926	0,0034	5,85	10,64
	8	4	0,5570	0,0064	1,14	20,25

Dari tabel diatas dapat diketahui bahwa MnO_2 yang disintesis pada suasana asam memiliki jumlah *yield* yang lebih tinggi dari MnO_2 yang disintesis pada suasana basa. Hasil sintesis antara suasana asam dan basa cukup menunjukkan hasil yang cukup berbeda dalam variasi variabel yang digunakan, baik untuk suasana larutan, jumlah elektroda maupun voltase. Contohnya, MnO_2 yang disintesis pada suasana asam dengan elektrolisa 2 elektroda dan 2 volt memiliki *yield* massa 41,01% sedangkan pada suasana basa dengan penambahan larutan KOH 0,1 M hingga pH mencapai 9 hanya menghasilkan *yield* sebesar 2,12 %. Penambahan H_2SO_4 menjadi faktor penting yang mempengaruhi perbedaan *yield* ini karena pada suasana asam mendukung untuk mempercepat laju nukleasi dan pertumbuhan partikel MnO_2 sehingga partikel yang terbentuk akan lebih banyak dan cenderung besar (Taer *dkk*, 2015).

Hal ini dapat dijelaskan karena pada suasana asam berlebih ion MnO_4^- akan bereaksi dengan ion H^+ yang berasal dari H_2SO_4 , ion ini yang menyebabkan jumlah *yield* yang dihasilkan lebih besar. Pada suasana asam, arus yang dihantarkan saat proses elektrolisa lebih tinggi daripada basa, berdasarkan Hukum Faraday

jumlah ekuivalen listrik yang dialirkan sebanding dengan jumlah zat yang dihasilkan. Sedangkan pada suasana basa ion MnO_4^- banyak yang belum terurai sehingga dibutuhkan waktu elektrolisa yang lebih lama juga yaitu 24 jam jika dibandingkan dengan suasana asam yang hanya memakan waktu 30 menit.

Berikut adalah hasil sampel yang didapatkan pada kedua kondisi pada **Gambar IV.1** berikut :



Gambar IV.1 (a) MnO_2 asam dan (b) MnO_2 basa

Apabila ditinjau dari morfologi produk sintesis MnO_2 juga menunjukkan hasil yang berbeda, contohnya dari segi warna partikel. MnO_2 yang disintesis dalam suasana asam cenderung menghasilkan warna hitam, sedangkan saat suasana basa produk yang dihasilkan berwarna coklat. Perbedaan warna ini disebabkan karena penambahan H_2SO_4 mempercepat proses nukleasi dari MnO_2 sehingga terjadi perubahan warna yang cukup signifikan dari yang berwarna keunguan menuju warna coklat yang stabil.

Variabel lainnya yang digunakan untuk menghasilkan *yield* MnO_2 yang lebih maksimum adalah jumlah elektroda, yakni 2 dan 8 elektroda karbon. Jika dilakukan variasi jumlah elektroda didapatkan hasil jika MnO_2 yang disintesis dengan menggunakan 2 elektroda memiliki *yield* yang lebih kecil daripada MnO_2 yang disintesis dengan menggunakan 8 elektroda atau jumlah elektroda berbanding lurus dengan *yield* yang dihasilkan pada suasana asam dan basa. Hal ini disebabkan dengan digunakannya multi elektroda

menyebabkan luas permukaan elektroda yang digunakan menjadi semakin besar, sehingga menyediakan permukaan lebih luas sebagai tempat reaksi kimia pembentukan nanopartikel MnO_2 . Namun, apabila dibandingkan diantara *yield* yang dihasilkan antara MnO_2 yang disintesis dengan 2 dan 8 elektroda, dihasilkan kenaikan produk namun tidak signifikan hingga 4 kali lipat, hal ini disebabkan karena digunakan voltase yang sama pada proses elektrolisis, sehingga arus yang dihasilkan juga sama.

Kemudian, nilai voltase juga berpengaruh pada MnO_2 yang dihasilkan. Besar voltase berbanding lurus dengan *yield* MnO_2 yang dihasilkan. Semakin besar tegangan yang dialirkan saat proses elektrolisa, maka semakin banyak pula MnO_4^- yang tereduksi dan membentuk MnO_2 . Namun dari penelitian yang kami lakukan untuk sintesis MnO_2 , hanya digunakan hingga batas tegangan 4 V. Karena, saat digunakan tegangan ini mulai terjadi korosi pada elektroda karbon yang digunakan, sehingga harus dipisahkan dari larutan saat proses pencucian dengan *centrifuge*.

Faktor lainnya yang berpengaruh adalah konsentrasi $KMnO_4$ yang digunakan untuk proses elektrolisa. Dalam hal ini, hanya digunakan konsentrasi yang berbeda untuk kondisi asam dan basa saat proses elektrolisa, yakni 0,0632 M; 0,079 M dan 0,105 M. Hasil *yield* yang didapatkan adalah sebagai berikut :

Tabel IV.2 Perbandingan Sintesis MnO_2 Elektroda

Suasana	Konsentrasi (M)	Jumlah endapan (gr)	Mol Endapan (mol)	Yield Massa (%)	Yield Mol (%)
Asam	0,079	2,0504	0,0236	41,01	74,54
	0,0632	2,9298	0,0337	58,60	106,51
Basa	0,105	0,0760	0,0009	1,52	2,76
	0,079	0,1058	0,0012	2,12	3,85

Dalam konsentrasi yang berbeda tersebut, digunakan massa $KMnO_4$ yang sama, yakni 5 gram untuk keduanya. Namun, yang membedakan adalah jumlah air demin yang dilarutkan. Pada suasana asam, untuk konsentrasi 0,0632 M dilakukan penambahan air demin sejumlah 400 ml + 100 ml H_2SO_4 . Untuk konsentrasi

0,079 M ditambahkan 300 ml air demin + 100 ml H₂SO₄. Sedangkan, di suasana basa terdapat dua macam konsentrasi yang diuji yakni 0,105 M dan 0,079 M. Dengan penambahan air demin 300 ml (0,105 M) dan 400 ml (0,079 M)

Dari hasil yang telah ditampilkan, dapat diketahui apabila semakin pekat konsentrasi yang digunakan untuk elektrolisa, maka *yield* yang didapatkan semakin turun. Hal ini disebabkan, semakin encer larutan yang digunakan, maka hambatannya akan semakin berkurang dan aktivitasnya akan semakin besar, sehingga ion MnO₄⁻ yang direduksi menjadi MnO₂ akan semakin banyak pula. Begitu juga sebaliknya.

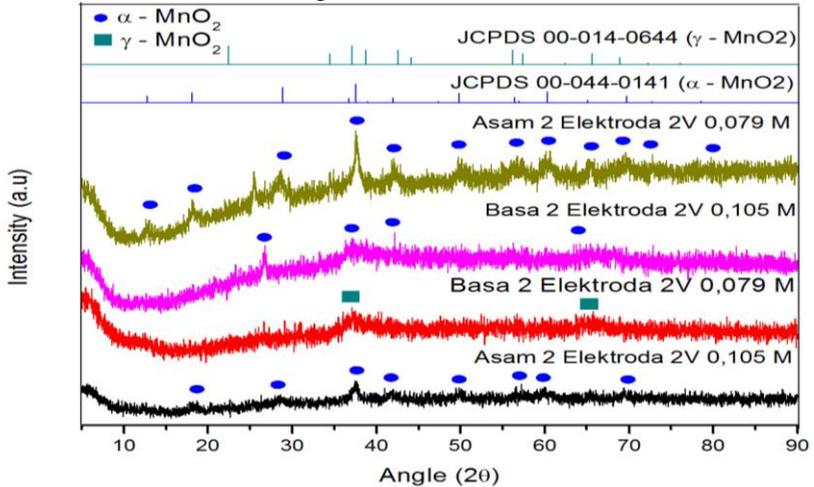
Apabila ditinjau dari keseluruhan data *yield* mol yang dihasilkan dalam setiap kondisi sintesis, terdapat kondisi sintesis pada suasana asam yang memiliki *yield* diatas 100%, yakni untuk kondisi sintesis dengan 8 elektroda 2 dan 4V. Disebabkan karena kemungkinan masih terdapat pengotor selain MnO₂ yang terdapat dalam endapan, salah satunya adalah karbon yang berperan sebagai elektroda. Diindikasikan dari berkurangnya massa karbon antara sebelum dan sesudah proses elektrolisis, sehingga terdapat karbon yang terkorosi dan ikut bercampur dalam endapan.

IV.2 Pengaruh Suasana Sintesa terhadap Kemurnian MnO₂

Untuk mengetahui kemurnian dari MnO₂ yang dihasilkan dari tahap sintesis, dilakukan uji karakterisasi dengan metode *X-Ray Diffraction* (XRD). MnO₂ adalah partikel yang memiliki kecenderungan memiliki struktur kristalinitas *amorf* maupun *low* kristalin. Selain itu, MnO₂ merupakan logam oksida yang memiliki polimorfi dari α -MnO₂, δ -MnO₂, γ -MnO₂, λ -MnO₂, dan β -MnO₂ dengan α -MnO₂ sebagai struktur polimorfi dengan ukuran *tunnel* terbesar seperti yang dijelaskan pada **Sub Bab II.1**.

Uji XRD dilakukan dengan besar sudut 2 θ dari range 5° – 90°. Dari hasil yang didapatkan akan dijumpai puncak (*peak*) yang nantinya dibandingkan data JCPDS untuk mengetahui struktur polimorfi yang dibentuk. Digunakan beberapa jenis data yakni : JCPDS 00-014-0644 (– MnO₂) ; JCPDS 00-044-0992 (λ – MnO₂)

; JCPDS 00-044-0141 (α - MnO_2) ; dan JCPDS 00-018-0802 (MnO_2). Berikut adalah analisa grafik hasil uji XRD untuk sampel MnO_2 2 Elektroda 2V dengan variasi konsentrasi:

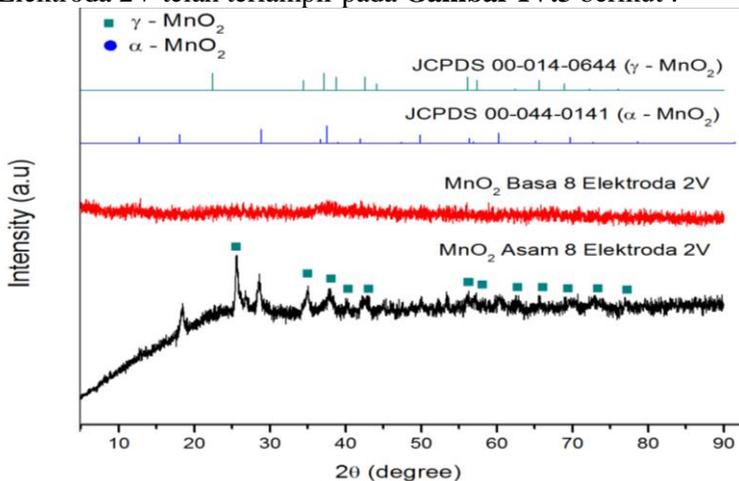


Gambar IV.2 Grafik Uji XRD MnO_2 2 Elektroda 2V

MnO_2 yang disintesis pada suasana asam dengan konsentrasi 0,105 M menggunakan 2 elektroda dan 2V memiliki struktur kristal yang menyerupai α - MnO_2 yang ditunjukkan pada $2\theta = 37,44; 41,89; 49,46; 57,20; 59,9$ dan $69,45$. Struktur kristalin yang sama juga ditemukan pada MnO_2 yang disintesis pada suasana asam dengan konsententrasi 0,079 M yang memiliki puncak menyerupai α - MnO_2 pada $2\theta = 20; 28,842^\circ; 37,523^\circ; 47,374^\circ; 56,373^\circ; 60,276^\circ; 65,110^\circ; 72,714^\circ$. Sedangkan sintesis suasana basa konsentrasi 0,0079 M didapatkan MnO_2 yang memiliki struktur kristalin *amorf* yang menyerupai γ - MnO_2 yang ditunjukkan dengan $2\theta = 37,1274; 65,6034$ dan untuk MnO_2 suasana basa dengan konsentrasi 0,105 M juga memiliki struktur kristalin *amorf* yang memiliki puncak yang menyerupai α - MnO_2 pada $2\theta = 28,842^\circ; 37,523^\circ$.

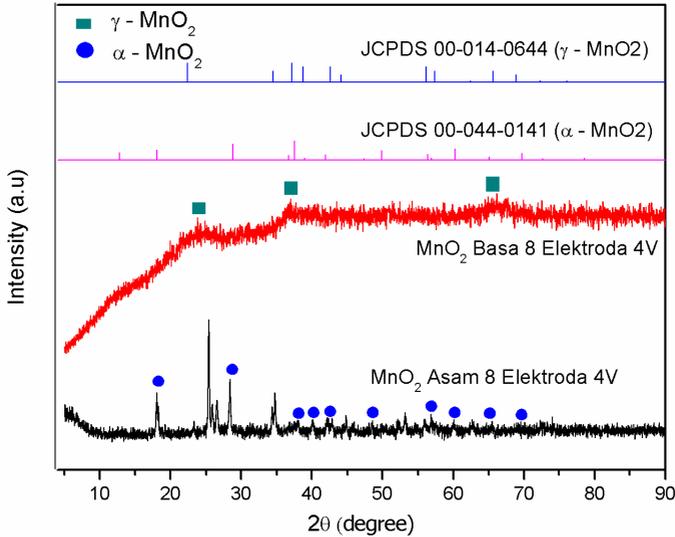
Untuk nanopartikel MnO_2 yang dihasilkan pada kedua variasi voltase, dalam suasana asam cenderung menghasilkan struktur kristalinitas *low kristalin*, dikarenakan peak yang muncul

tidak terlalu tinggi dan banyak dijumpai, sedangkan untuk basa cenderung lebih *amorf* dan *peak* tidak tajam seperti halnya di suasana asam. MnO_2 yang dielektrolisa dengan tegangan 2V di suasana asam memiliki struktur polimorfi γ - MnO_2 , karena syarat *peak* pada struktur tersebut dimiliki MnO_2 Asam 8 Elektroda 2V, seperti pada $2\theta = 25,6; 34,5; 37; 38; 56; 57; 62; 65,8$ dan 72 . Sedangkan, untuk yang disintesis dalam suasana basa cenderung memiliki struktur kristalinitas *amorf* dengan tidak ada *peak* yang cukup signifikan terlihat. Hasil Uji XRD untuk MnO_2 Multi Elektroda 2V telah terlampir pada **Gambar IV.3** berikut :



Gambar IV.3 Grafik Uji XRD MnO_2 8 Elektroda 2V

Sedangkan, untuk variasi voltase 4V, MnO_2 dalam suasana asam cenderung memiliki struktur yang sama dengan α - MnO_2 , dibuktikan dengan adanya *peak* pada $2\theta = 18; 28,5; 39; 42; 56,5; 60; 64,5$ dan 72 . Sedangkan, sama seperti pada voltase 2V untuk multi elektroda, MnO_2 suasana basa untuk variasi voltase ini cenderung bersifat *amorf* dan memiliki *peak* dengan intensitas rendah. Peak tersebut sama seperti yang dimiliki γ - MnO_2 , yakni pada $2\theta = 23; 37$ dan $65,5$. Hasil keduanya terlampir pada **Gambar IV.4** berikut :



Gambar IV.4 Grafik Uji XRD MnO₂ 8 Elektroda 4V

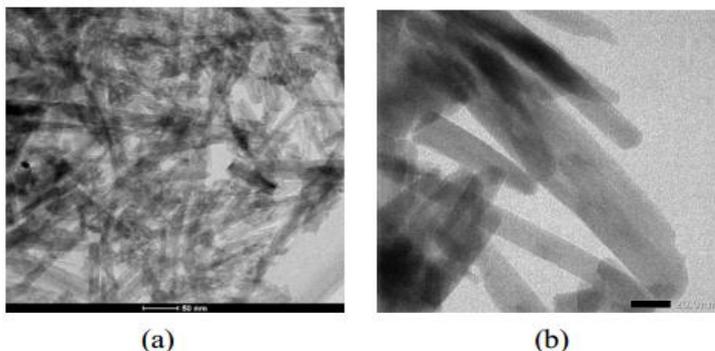
Dari hasil Uji XRD yang telah ditampilkan tersebut, dapat dilihat apabila terdapat beberapa *peak* yang tidak cocok dengan empat JCPDS yang ada, hal tersebut salah satunya dapat disebabkan karena adanya partikel lain yang ikut dalam proses pengeringan. Khususnya untuk variabel MnO₂ Asam 8 Elektroda 4V, karena saat proses elektrolisa terjadi korosi pada elektroda karbon karena digunakan H₂SO₄ pekat saat suasana asam dan voltase yang cukup tinggi. Struktur *low kristalin* dari MnO₂ cenderung merugikan karena menyebabkan tingginya hambatan yang muncul ketika menghantarkan elektron. Hal ini terjadi karena struktur low kristalin dari MnO₂ tersusun dari beragam struktur terowongan sehingga menyulitkan difusi kation dan anion yang akhirnya menciptakan hambatan yang tinggi (Huang *dkk*, 2015).

Dari perbandingan ketiga grafik dalam hal kristalinitas, sampel MnO₂ suasana asam 8 elektroda 4V memiliki struktur kristalin paling bagus dengan susunan kristal yang lebih teratur jika dibandingkan dengan sampel MnO₂ suasana asam pada kondisi lain. Sampel MnO₂ suasana asam hampir seluruhnya memiliki

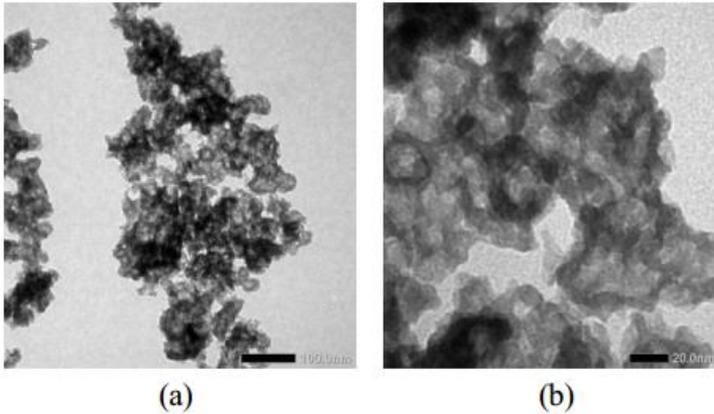
struktur yang menyerupai α - MnO_2 hanya MnO_2 multielektroda 2V yang memiliki struktur menyerupai γ - MnO_2 . Sedangkan untuk suasana basa hampir seluruhnya memiliki struktur menyerupai struktur γ - MnO_2 hanya sampel MnO_2 single elektroda 2V memiliki struktur menyerupai α - MnO_2 . Dari semua struktur MnO_2 , α - MnO_2 memiliki kemampuan elektrokatalis paling bagus seperti yang telah dijelaskan pada sub Bab sebelumnya. Sehingga dapat disimpulkan jika MnO_2 yang disintesis pada suasana asam memiliki kemampuan elektrokatalis yang lebih baik daripada MnO_2 yang disintesis pada suasana basa.

IV.3 Pengaruh Suasana Sintesa dan Jumlah Elektroda terhadap Morfologi MnO_2

Pengujian morfologi dari MnO_2 dilakukan melalui TEM dan SEM. Secara umum bentuk morfologi MnO_2 diantaranya batang, bulat, kubus, dan bulat berduri. Sebagai material untuk elektrokatalis, morfologi memiliki peranan penting karena mempengaruhi luas permukaan yang akan berkontak dengan elektrolit. Dari pengujian TEM untuk sampel MnO_2 asam 2 elektroda 2V didapatkan hasil sebagai berikut:

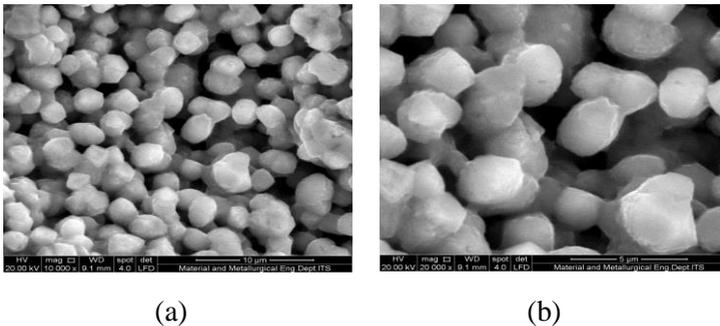


Gambar IV.5 Morfologi MnO_2 Asam 2 Elektroda dengan perbesaran (a) 150.000 kali (b) 300.000 kali



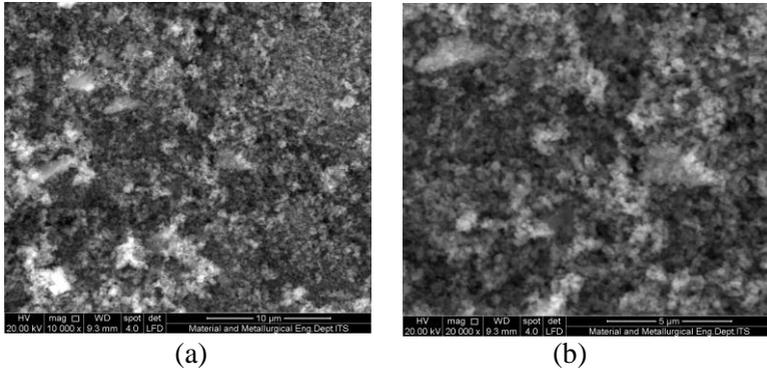
Gambar IV.6 Morfologi MnO_2 suasana basa hasil uji TEM dengan perbesaran (a) 150.000 kali (b) 300.000 kali

Sedangkan, untuk mengetahui morfologi MnO_2 multi elektroda digunakan analisa *Scanning Electron Macroscopy* (SEM). Berikut hasil SEM yang diperoleh untuk variabel MnO_2 Asam 8 Elektroda 2V :



Gambar IV.7 Morfologi MnO_2 asam 8 Elektroda dengan perbesaran (a) 10.000 kali (b) 20.000 kali

Sedangkan, Berikut hasil SEM yang diperoleh untuk variabel MnO_2 Basa 8 Elektroda 2V:



Gambar IV.8 Morfologi MnO₂ Basa 8 Elektroda dengan perbesaran (a) 10000 kali (b) 20.000 kali

Dari hasil TEM, diperoleh bahwa partikel MnO₂ asam memiliki morfologi berbentuk batang (*rod*). Sedangkan partikel basa memiliki morfologi berbentuk bulat (*sphere*). Dari skala ukuran yang diketahui dari Uji TEM dan SEM, dapat diukur ukuran dari morfologi partikel yang terbentuk. MnO₂ Asam yang berbentuk batang tersebut memiliki ukuran panjang (L) sebesar 158 nm dan diameter sebesar 14,493 nm. Sedangkan, partikel basa yang berbentuk bulat memiliki diameter partikel 12,309 nm.

Sedangkan, MnO₂ yang disintesis dengan multi elektroda, morfologinya dikarakterisasi dengan Uji SEM. Pada kondisi asam memiliki morfologi yang lebih terlihat daripada basa dengan perbesaran yang sama. Dihasilkan partikel dengan diameter 2,89 mikron. Dari segi morfologinya, pada suasana asam cenderung menyerupai bulat pipih, begitu juga dengan suasana basa yang cenderung berbentuk bulat. Untuk mengetahui perbedaan morfologi MnO₂ yang disintesis dengan *single* dan *multi electrode*, dapat digunakan uji karakterisasi dengan perbesaran yang sama, sehingga dapat dilihat perbedaannya secara lebih detail.

IV.4 Pengaruh Suasana Sintesa, Jumlah Elektroda dan Voltase terhadap Luas Permukaan Nanopartikel MnO₂

Untuk mengetahui luas permukaan dan distribusi diameter pori partikel yang dihasilkan, dilakukan uji karakterisasi dengan

Brunauer Emmet Teller (BET). Untuk mengetahui luas permukaan MnO₂ didapatkan dari metode BET. Berikut adalah hasil analisa BET didapatkan pada variabel MnO₂ yang telah dianalisa pada **Tabel IV.3** berikut:

Tabel IV.3 Hasil Analisa BET

Variabel	Jumlah Elektroda	Voltase (V)	Luas Permukaan (m²/g)
Asam 0,079 M	2	2	53,105
Asam 0,105 M			30,61
Basa 0,079 M			9,623
Basa 0,105 M			398,104
Asam	8	2	14,286
Basa			98,183
Asam	8	4	9,471
Basa			22,101

Dari hasil analisa tersebut dapat diketahui apabila luas permukaan basa lebih luas dibandingkan asam, hal ini dikarenakan partikel MnO₂ Basa memiliki bentuk morfologi partikel yang berbentuk bulat (*sphere*), dibandingkan dengan asam yang berbentuk batang (*rod*) dimana sesuai dengan hasil analisa TEM yang telah dilakukan.

Selain itu, dari hasil analisa BET yang telah dilakukan, dapat diketahui apabila seiring dengan meningkatnya voltase, menyebabkan luas permukaannya menjadi semakin kecil. Karena, partikel MnO₂ lebih cenderung untuk mengalami aglomerasi dengan meningkatnya voltase, sehingga luas permukaannya semakin kecil dan diameter partikel semakin besar.

Begitu juga dengan digunakannya multi elektroda saat tahap sintesis, maka partikel MnO₂ akan cenderung terbentuk lebih besar. Hal ini disebabkan karena dengan banyaknya elektroda yang digunakan, maka partikel yang dihasilkan semakin banyak, namun MnO₂ akan cenderung untuk mengumpul dan membentuk partikel dengan diameter besar. Dibuktikan dari luas permukaannya dari analisa BET yang semakin kecil.

IV.5 Kemampuan MnO₂ dalam Kinerjanya untuk Mereduksi Oksigen pada *Metal Air Battery*

Setelah dilakukan tahap sintesis MnO₂ dengan variasi elektroda dan voltase yang digunakan, maka untuk mengetahui kinerja logam oksida (MnO₂) yang terbentuk pada aplikasinya sebagai elektrokatalis pada *metal air battery*. Sampel MnO₂ yang disintesa pada masing – masing variabel ditambahkan pVdF sebagai *binder* dan NMP sebagai *solvent*, kemudian dilapisi ke Ni-foam dengan luas 1 cm² dan dikeringkan di oven pada suhu 80°C. Digunakan perbandingan antara MnO₂ : pVdF = 10:1. pVdF sebagai binder ditambahkan merata ke semua sampel MnO₂ yang digunakan untuk uji elektrokatalis. Namun, penambahan *binder* tidak boleh terlalu banyak, karena dapat menutup sisi aktif dari MnO₂. Selain itu, *loading* MnO₂ yang ditambahkan kedalam *Ni-foam* harus diusahakan sama untuk semua sampel yang digunakan. Dalam penelitian kali ini digunakan *loading* MnO₂ yang berkisar antara 0,008 – 0,01 g/cm² untuk semua variabel yang diuji.

Kemudian, diuji dengan menggunakan *Cyclic Voltametry* untuk mengetahui apakah MnO₂ tersebut mampu mereduksi O₂. Pada *metal air battery*, terdapat 2 jenis reaksi yang terlibat yakni *Oxygen Reduction Reaction* (ORR) dan *Oxygen Evolution Reaction* (OER). Pada saat fase *discharge*, akan menerima elektron dari anoda bersamaan dengan oksigen dari udara akan direduksi menjadi ion OH⁻. Sebaliknya, pada OER akan berlangsung pada fase *charge*, dimana ion OH⁻ dari reaksi ORR akan berevolusi membentuk O₂, untuk mekanisme secara lebih rinci telah dijelaskan pada **Sub Bab II.2**. Reaksi ORR sendiri dapat berlangsung melalui 2 mekanisme berikut :



Dari pengujian *Cyclic Voltametry* dapat diketahui mekanisme reaksi yang berlangsung, kemudian ditinjau apakah reaksi tersebut sesuai dengan reduksi oksigen yang dibutuhkan terjadi, khususnya pada reaksi (1). Adanya reaksi yang terjadi dapat diketahui dengan melihat adanya *peak* yang terbentuk selama

pengujian, sehingga pada penelitian ini diinginkan terbentuk puncak potensial katoda sesuai dengan mekanisme *metal air battery*. Potensial dimana terdapat peak ditambahkan dengan *Standart Hydrogen Electrode* (SHE) Ag/AgCl sebagai *reference*, yakni 0,21 V untuk mendapatkan nilai E° .

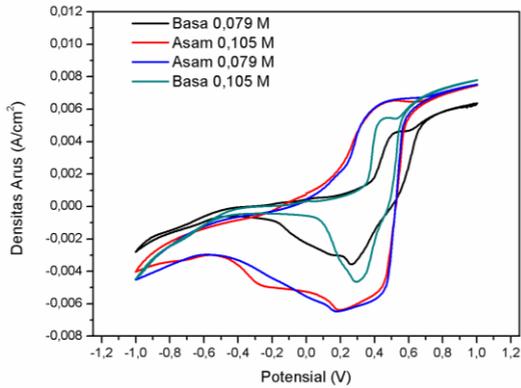
Dari hasil pengujian *Cyclic Voltametry* dengan *scan rate* 0,1 V/s dijumpai adanya puncak potensial pada katoda, namun memiliki nilai potensial yang berbeda pada masing – masing variabelnya, puncak potensial yang didapat pada masing – masing variabel sebagai berikut yang terlampir pada **Tabel IV.4**:

Tabel IV.4 Daftar Potensial Puncak Katoda

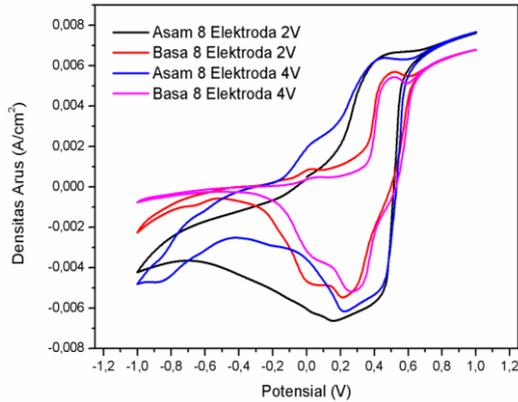
Variabel	Jumlah Elektroda	V	Potensial Puncak (V)	Potensial Puncak (+Ag/AgCl)
Asam 0,079 M			0,200	0,410
Asam 0,105 M			0,203	0,413
Basa 0,079 M	2	2	0,264	0,474
Basa 0,105 M			0,295	0,505
Asam	8	2	0,200	0,410
Basa			0,344	0,554
Asam	8	4	0,242	0,452
Basa			0,303	0,513

Dari hasil pengujian yang telah didapatkan diketahui apabila nilai potensial puncak ditambahkan dengan Ag/AgCl memiliki nilai yang hampir sama dengan E° untuk reaksi reduksi O_2 , yakni 0,4. Selain itu, potensial puncak katoda yang didapatkan pada suasana basa lebih besar daripada suasana asam. Semakin baik potensial puncak katoda yang didapatkan, maka semakin bagus hasil yang didapatkan.

Dari potensial puncak katoda yang didapatkan tersebut, dibuat plot grafik antara *Current Density* (A/cm^2) dengan potensial (V) yang digunakan. Untuk plot grafik dari hasil *Cyclic Voltametry* keseluruhan variabel adalah sebagai berikut :



(a)



(b)

Gambar IV.9 Hasil Uji *Cyclic Voltametry* untuk a) MnO_2 Asam & Basa 2 Elektroda dan b) MnO_2 Asam & Basa 8 Elektroda

IV.6 Pengaruh Suasana Sintesa MnO_2 terhadap kinerjanya sebagai Elektrokatalis pada *Metal Air Batteries*

Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, terdapat dua macam reaksi yang terlibat dalam metal air battery yakni *Oxygen Reduction Reaction* (ORR) dan *Oxygen Evolution Reaction* (OER). Untuk mengetahui kedua reaksi tersebut maka dilakukan uji

polarisasi linier. Pada grafik polarisasi linier, daerah ORR berada pada daerah katodik. Yakni pada sebelah kiri nilai potensial nol ($V=0$), atau yang bernilai negatif. Sedangkan, daerah OER berada pada sebelah kanan potensial nol ($V=0$), atau yang bernilai positif. Polarisisasi sendiri terjadi ketika potensial yang ada pada permukaan elektroda mengalami pergeseran menuju nilai kesetimbangannya sehingga mengakibatkan terjadinya reaksi elektrokimia. Sebagian reaksi kimia bukan merupakan reaksi tunggal khususnya reaksi yang melibatkan lebih dari satu elektron. Setiap reaksi tunggal memiliki laju kinetika masing – masing.

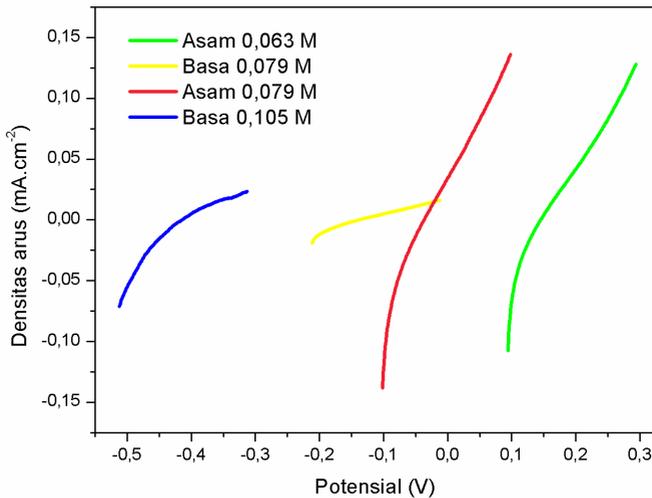
Rangkaian alat yang digunakan untuk pengujian polarisasi linear sama dengan yang digunakan untuk pengujian *Cyclic Voltametry* (CV) yaitu *working electrode* (Ni-Foam dengan loading MnO_2), *counter electrode* (platina), *reference electrode* (Ag/AgCl), dan elektrolit yang digunakan adalah KOH 0,6 M. Dari hasil pengujian dibuat plot grafik antara densitas arus dan voltase, serta diperoleh juga data *Open Circuit Potential* (OCP). OCP adalah potensial arus nol atau potensial diam yang ada pada setiap elektroda. Pada saat $i_o = 0$, terdapat tegangan yang diberikan oleh catu daya luar. Untuk mengetahui performa elektrokatalis yang dapat dihasilkan dalam setiap variabel, dapat ditinjau dari densitas arus tertinggi yang dapat dihasilkan dalam setiap sampel untuk MnO_2 2 dan 8 Elektroda. Berikut adalah hasil arus tertinggi yang dapat dihasilkan dalam setiap 1 cm^2 MnO_2 yang digunakan :

Tabel IV.5 Perbandingan Densitas Arus

Variabel	Jumlah Elektroda	Voltase	OCP	Densitas Arus ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Asam 0,063 M	2	2	0,097	0,128
	2	2	-0,001	0,136
Asam 0,079 M	8	2	-0,156	0,172
	8	4	-0,115	0,127
Basa 0,105 M	2	2	-0,206	0,023
	2	2	-0,056	0,016
Basa 0,079 M	8	2	-0,013	0,017

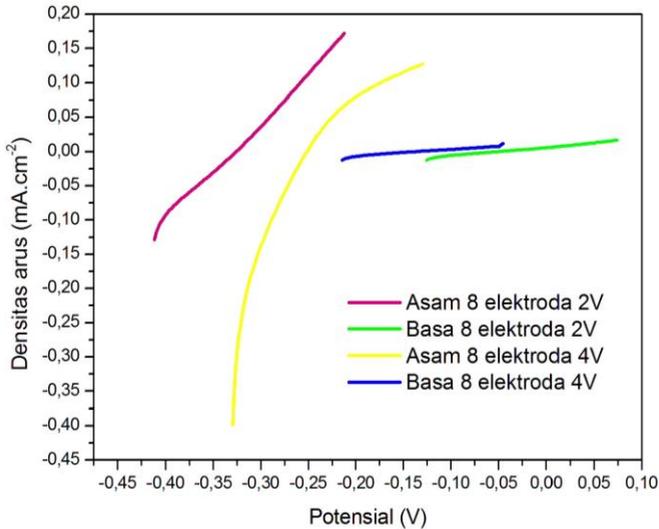
Variabel	Jumlah Elektroda	Voltase	OCP	Densitas Arus (mA.cm ⁻²)
	8	4	-0,057	0,012

Kemudian, dibuat plot grafik antara potensial antara densitas arus (mA/m²) dan potensial elektroda (V) yang ditunjukkan oleh gambar berikut untuk MnO₂ yang dielektrolisa untuk 2 Elektroda:



Gambar IV.10 Polarisasi Linear MnO₂ 2 Elektroda 2V

Dari hasil polarisasi linier didapatkan jika semua sampel MnO₂ 2 elektroda 2V memiliki daerah reduksi oksigen. Selain itu dari hasil polarisasi linier juga didapatkan jika sampel MnO₂ yang disintesis pada suasana asam memiliki densitas arus yang lebih tinggi daripada MnO₂ yang disintesis pada suasana basa. Hal ini ditunjukkan oleh sampel MnO₂ Asam dengan konsentrasi 0,079 M yang memiliki densitas arus tertinggi, yakni 0,136 mA.cm⁻². Sedangkan, berdasarkan hasil polarisasi linier untuk MnO₂ 8 Elektroda terlampir pada **Gambar IV.11** :



Gambar IV.11 Hasil Polarisasi Linear MnO₂ 8 Elektroda

Kemudian untuk perbandingan densitas arus, secara keseluruhan sampel MnO₂ yang disintesis pada suasana asam memiliki densitas arus lebih tinggi daripada MnO₂ yang disintesis pada suasana basa. Yakni, untuk variabel MnO₂ Asam 8 Elektroda 2V dengan nilai 0,172 mA.cm⁻². Nilai ini merupakan nilai terbaik diantara seluruh variabel yang diuji. Sedangkan, untuk MnO₂ yang disintesis pada suasana basa nilai densitas arus terbesar terletak pada variabel MnO₂ Basa 0,105 M yakni 0,023 mA.cm⁻². Hasil polarisasi linier secara lengkap dapat dilihat pada **Tabel IV.5**

Selain itu, performa elektrokatalis juga dapat dilihat dari nilai OCP yang dihasilkan, semakin tinggi dan positif OCP yang dihasilkan, maka semakin bagus performa yang dapat dihasilkan. Dengan nilai OCP yang tinggi berarti apabila sebelum dialirkan arus listrik, material tersebut sudah memiliki potensial yang tinggi. Dari data yang telah didapatkan, diperoleh apabila OCP yang dihasilkan pada suasana asam lebih tinggi dibandingkan pada suasana basa.

Dari pengujian dengan menggunakan polarisasi linier digunakan untuk mengetahui daerah ORR dalam kemampuannya dalam mereduksi oksigen. Apabila diinginkan untuk mengetahui kemampuan MnO_2 dalam evolusi oksigen untuk *metal air battery*, maka dibutuhkan modifikasi dalam mekanisme pengujian. Pada dasarnya, MnO_2 merupakan katalis yang lebih efektif dan optimal untuk reaksi reduksi oksigen dibandingkan untuk evolusi oksigen. Untuk ORR dan OER memiliki mekanisme yang berbeda. ORR terjadi pada saat fase *discharge* dengan mekanisme sebagai berikut, oksigen yang berdifusi dari atmosfer menuju elektroda berpori karena adanya perbedaan tekanan di dalam dan luar sel, absorpsi pada permukaan katalis, transfer elektron dari anoda ke katoda untuk reduksi molekul oksigen, pemutusan ikatan oksigen, dan pemindahan ion hidroksil dari permukaan katalis ke dalam elektrolit. Sedangkan untuk proses OER yang terjadi adalah sebaliknya. Ion OH^- yang dihasilkan dari reaksi reduksi oksigen dikembalikan lagi menjadi oksigen pada fase *charge* (Lee dkk, 2011).

Dari data yang diperoleh dapat disimpulkan jika MnO_2 yang disintesis pada suasana asam cenderung memiliki densitas arus yang tinggi sebagai *metal air battery*. Hal ini disebabkan karena pada suasana asam cenderung membentuk struktur kristalin dengan polimorfi β -, α -, γ - atau δ - MnO_2 . Kemampuan elektrokatalis dari MnO_2 dengan struktur polimorfi berbeda memiliki kemampuan semakin meningkat dari β - < λ - < γ - < α -. Alasannya, struktur kristalin lebih cenderung memiliki terowongan (*tunnel*) dengan ukuran yang lebih besar dibandingkan *amorf*, dengan α - MnO_2 dengan ukuran tunnel terbesar yakni (2x2) dan (1x1). Sehingga, α - MnO_2 merupakan struktur kristalinitas yang berpotensi menghasilkan densitas arus tertinggi dibandingkan struktur lainnya. Sebaliknya, kristalinitas *amorf* akan menyebabkan partikelnya tersusun atas beragam terowongan yang menciptakan hambatan yang tinggi dan menyulitkan difusi kation anion (Huang dkk, 2015)

Di sisi lain, dari hasil analisa polarisasi linier didapatkan apabila MnO_2 kurang efektif digunakan dalam performanya sebagai katalis OER. Oleh karena perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk meningkatkan penggunaannya sebagai katalis OER. Cara yang dapat dilakukan adalah dengan mencampurkan MnO_2 dengan material lainnya yang berasal dari carbon maupun polimer konduktif lainnya. Sedangkan menurut Jaramillo *dkk*, untuk menghasilkan katalis yang memiliki kemampuan ORR sekaligus OER didapatkan dari sintesis *metal oxide* seperti Mn_3O_4 dengan dengan metode elektrodposisi dan kalsinasi pada suhu 480°C (Cao *dkk*, 2012).

BAB V KESIMPULAN & SARAN

V.1 KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa:

1. *Yield* partikel MnO_2 yang dihasilkan sebanding dengan jumlah elektroda dan voltase, semakin banyak jumlah elektroda yang digunakan dan semakin tinggi voltase maka *yield* yang dihasilkan semakin tinggi. *Yield* yang dihasilkan pada penelitian ini juga lebih tinggi dari penelitian sebelumnya.
2. Partikel yang dihasilkan pada suasana asam cenderung memiliki kristal yang menyerupai $\alpha\text{-MnO}_2$ dengan diameter partikel lebih besar dan luas permukaan lebih kecil, sedangkan pada suasana basa bentuk kristal cenderung menyerupai $\gamma\text{-MnO}_2$ dengan diameter partikel lebih kecil dan luas permukaan lebih besar.
3. Dari hasil uji elektrokatalis didapatkan jika partikel MnO_2 memiliki kemampuan reduksi oksigen, ditunjukkan dari potensial puncak katoda yang memiliki nilai E^0 sama dengan reaksi reduksi O_2 . MnO_2 yang disintesis pada suasana asam memiliki densitas arus yang lebih tinggi dibandingkan pada suasana basa, dengan nilai densitas arus tertinggi sebesar $0,172 \text{ mA.cm}^{-2}$ pada MnO_2 Asam 8 Elektroda 2V.

V.2 SARAN

Telah dilakukan penelitian tentang MnO_2 sebagai elektrokatalis pada *metal air battery*. Elektrokatalis sendiri memiliki fungsi untuk mempercepat jalannya reaksi *Oxygen Reduction Reaction* (ORR) dan *Oxygen Evolution Reaction* (OER), serta mampu menghambat terbentuknya lapisan passivasi. Untuk dapat meningkatkan performa MnO_2 sebagai elektrokatalis yang dihasilkan, dapat dilakukan dengan melakukan penambahan material lain karena MnO_2 memiliki konduktivitasnya yang kecil.

Material lain yang dapat ditambahkan untuk meningkatkan *current density* yang diperoleh adalah ditambahkan material yang berbasis karbon, seperti *Carbon Nano Tube* (CNT) atau polimer. Selain itu, untuk mendapatkan hasil yang lebih akurat dari segi pengujian performa MnO₂ sebagai elektrokatalis, dapat digunakan alat pengujian yakni *Rotating Disk Electrode* (RDE) yang mampu mengurangi hambatan yang muncul saat dilakukan pengujian performa elektrokatalis.

DAFTAR PUSTAKA

- Almira Sembiring; Andrianto Prasetyo. 2014. "Sintesis MnO₂ Dengan Teknik Elektrokimia Dan Aplikasinya Sebagai Superkapasitor." Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Cao, Ruiguo, Jang-soo Lee, Meilin Liu, and Jaephil Cho. 2012. "Recent Progress in Non-Precious Catalysts for Metal-Air Batteries." 816–29.
- Chafid, Muhammad.dkk. 2015. "Pengaruh Annealing Terhadap Kristalinitas MnO₂ Hasil Sintesis Dengan Metode Elektrokimia."
- Cheng, Fangyi and Jun Chen. 2012. "Metal–air Batteries: From Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts." *Chemical Society Reviews* 41(6):2172.
- Fajaroh, Fauziatul, Heru Setyawan, W. Widiyastuti, and Sugeng Winardi. 2012. "Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Surfactant-Free Electrochemical Method in an Aqueous System." *Advanced Powder Technology* 23(3):328–33.
- Feng, Lili et al. 2014. "MnO₂ Prepared by Hydrothermal Method and Electrochemical Performance as Anode for Lithium-Ion Battery." *Nanoscale Research Letters* 9(1):290.
- Huang, Ming, Fei Li, Fan Dong, Xin Zhang, and Li Li. 2015. "MnO₂-Based Nanostructures for High-Performance Supercapacitors." *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability* 3:21380–423.
- Iqbal, dkk. 2016. "Pengaruh Morfologi Partikel MnO₂ Terhadap Kinerjanya Sebagai Superkapasitor."
- Lee, Jang Soo et al. 2011. "Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air." *Advanced Energy Materials* 1(1):34–50.
- Min-min, Z. Deng-jun, Al. Kai-lu, L. 2010. "Template Synthesis of MnO₂/CNT Nanocomposite and Its Application in Rechargeable Lithium Batteries." *Transaction of Nonferrous Metals of China* 21 (2011) 2010-2014.
- Shen, Caiwei et al. 2013. "A High-Energy-Density Micro

- Supercapacitor of Asymmetric MnO₂-Carbon Configuration by Using Micro-Fabrication Technologies.” *Journal of Power Sources* 234:302–9.
- Taer, Erman, D. N. Sarah, R. Farma, and R. Taslim. 2015. “Pengaruh Variasi Penambahan Asam pada Larutan Penumbuh untuk Menghasilkan Partikel MnO₂” 16(3):35–38.
- Thapa, Arjun Kumar and Tatsumi Ishihara. 2011. “Mesoporous MnO₂/Pd Catalyst Air Electrode for Rechargeable Lithium-Air Battery.” *Journal of Power Sources* 196(16):7016–20.
- Viscarini, Nur Rokhima, Minta Yuwana, H. Setyawan. 2014. “Sintesa Partikel MnO₂ dengan Teknik Elektrokimia dalam Sel Membran.” *Jurnal Teknik POMITS* 2(1):5.
- Wang, Jiajun, Yongliang Li, and Xueliang Sun. 2013. “Challenges and Opportunities of Nanostructured Materials for Aprotic Rechargeable Lithium-Air Batteries.” *Nano Energy* 2(4):443–67.
- Wang, Wang, Jiaojiao Si, Jun Li, Qiang Wang, and Shengli Chen. 2016. “Hybrid of Fe₃O₄ Nanorods and N-Doped Carbon as Efficient Oxygen Reduction Electrocatalyst.” *International Journal of Hydrogen Energy* 41(38):16858–64.
- Xu, Mao-wen and Shu-juan Bao. 2011. “Nanostructured MnO₂ for Electrochemical Capacitor.” *Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids* 251–78.
- Yang, Yanyan, Lifen Xiao, Yanqiang Zhao, and Fengyun Wang. 2008. “Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Characterization of Alpha-MnO₂ Nanorods as Cathode Material for Lithium Batteries.” *International Journal Of Electrochemical Science* 3(1):67–74.

APPENDIKS

1. Perhitungan *Yield* Massa MnO₂

Untuk mengetahui perbandingan antara produk MnO₂ yang terbentuk dibandingkan dengan reaktan awal (KMnO₄), dapat diketahui dengan menghitung nilai *yield*. Berikut adalah *yield* yang didapatkan dari segi massa dengan persamaan sebagai berikut :

- Massa Awal KMnO₄ = 5 gram
 - Massa Produk = Massa MnO₂ yang terbentuk
- $$yield = \frac{Massa MnO_2 (gram)}{Massa KMnO_4 (gram)} \times 100\%$$

Berikut adalah contoh perhitungan *yield* massa untuk variabel MnO₂ Asam 2 Elektroda 2V :

- Massa Awal KMnO₄ : 5 gram
- Massa MnO₂ : 2,0504 gram

$$yield = \frac{2,0504}{5} \times 100\% \\ = 41,01 \%$$

Dengan cara yang sama, berikut adalah hasil keseluruhan *yield* massa yang didapatkan untuk seluruh variabel :

Suasana	Jumlah elektroda	Voltase (V)	Massa Endapan (gr)	Yield Massa (%)
Asam	2	2	2,0504	41,01
	8	2	2,9552	59,10
	8	4	4,8024	96,05
Basa	2	2	0,1058	2,12
	8	2	0,2926	5,85
	8	4	0,5570	11,14

2. Perhitungan Yield Mol

Perbandingan antara produk yang terbentuk dengan reaktan dapat juga dinyatakan secara stoikiometri dengan menggunakan *yield* mol, atau perbandingan antara mol produk yang terbentuk dibandingkan dengan mol reaktan. Secara reaksi, berikut adalah persamaan reaksi yang terjadi dalam pembentukan MnO₂ :



Dari persamaan tersebut, dapat diketahui apabila 1 mol MnO₄⁻ membentuk 1 mol MnO₂. Atau keduanya memiliki koefisien yang sama. Berikut adalah persamaan yang digunakan untuk menghitung *yield* mol :

$$\text{yield} = \frac{\text{Mol MnO}_2 \text{ (gram)}}{\text{Mol KMnO}_4 \text{ (gram)}} \times 100\%$$

$$\begin{aligned} - \text{ Mol Awal (KMnO}_4) &= \frac{\text{Massa KMnO}_4}{\text{BM KMnO}_4} \\ &= \frac{5 \text{ gram}}{158,03 \text{ gram/mol}} \\ &= 0,032 \text{ mol} \end{aligned}$$

- Mol Produk = Mol MnO₂ yang terbentuk

Berikut adalah contoh perhitungan *yield* mol untuk variabel MnO₂ Asam 2 Elektroda 2V :

$$\begin{aligned} - \text{ Mol Awal KMnO}_4 &: 0,032 \text{ mol} \\ - \text{ Massa MnO}_2 &: 2,0504 \text{ gram} \\ - \text{ Mol MnO}_2 &: \frac{2,0504 \text{ gr}}{86,94 \text{ gr/mol}} \\ &: 0,0236 \text{ mol} \end{aligned}$$

- Sehingga, *yield* mol :

$$\begin{aligned} \text{yield} &= \frac{0,0236}{0,032} \times 100\% \\ &= 74,54 \% \end{aligned}$$

Dengan cara yang sama, berikut adalah hasil keseluruhan *yield* mol yang didapatkan untuk seluruh variabel :

Suasana	Jumlah elektroda	Voltase (V)	Massa Endapan (gr)	Mol Endapan (mol)	Yield Massa (%)	Yield Mol (%)
Asam	2	2	2,0504	0,0236	41,01	74,54
	8	2	2,9552	0,0340	59,10	107,43
	8	4	4,8024	0,0552	96,05	174,59
Basa	2	2	0,1058	0,0012	2,12	3,85
	8	2	0,2926	0,0034	5,85	10,64
	8	4	0,5570	0,0064	11,14	20,25

BIOGRAFI PENULIS



GISKA KOESUMASARI PUTRI, dilahirkan di Malang, 08 Agustus 1995. Penulis telah menyelesaikan pendidikan formalnya di SDN Ngaglik 01 Batu, SMPN 1 Batu dan melanjutkan studinya di SMAN 1 Malang. Mulai pada tahun 2013, penulis mulai melanjutkan studinya di Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penulis juga melaksanakan kerja praktek di PT. Pupuk Kalimantan Timur, Bontang. Untuk penelitian tugas akhir, penulis melakukan risetnya di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi, Teknik Kimia ITS dengan judul penelitian “Sintesis MnO_2 dengan Metode Elektrokimia sebagai Elektrokatalis pada *Metal Air Battery*”. Penelitian tersebut berada dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng dan Dr. Widiyastuti, S.T., M.T. Untuk menghubungi penulis, dapat melalui email : giskaputri08@gmail.com

BIOGRAFI PENULIS



DWI NURHIDAYATI, dilahirkan di Bojonegoro, 15 Januari 1995. Penulis telah menyelesaikan pendidikan formalnya di SDN Balenrejo 01 Bojonegoro, SMPN 1 Bojonegoro dan melanjutkan studinya di SMAN 1 Bojonegoro. Mulai pada tahun 2013, penulis mulai melanjutkan studinya di Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penulis juga melaksanakan kerja praktek di PT. Pupuk Kalimantan Timur, Bontang. Untuk penelitian tugas akhir, penulis melakukan risetnya di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi, Teknik Kimia ITS dengan judul penelitian “Sintesis MnO_2 dengan Metode Elektrokimia sebagai Elektrokatalis pada *Metal Air Battery*”. Penelitian tersebut berada dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng dan Dr. Widiyastuti, S.T., M.T. Untuk menghubungi penulis, dapat melalui email : dwinurida@gmail.com