



SKRIPSI – TK141581

**PENGARUH ANNEALING TERHADAP
KRISTALINITAS MnO_2 HASIL SINTESIS
DENGAN METODE ELEKTROKIMIA**

Oleh :

Reka Erdanto

2311 100 075

Moh. Chafid Ma'ruf

2311 100 124

Dosen Pembimbing :

Prof.Dr.Ir. Heru Setyawan, M.Eng

NIP. 1967 02 03 1991 02 1001

Ir. Minta Yuwana, M.S.

NIP. 1951 10 02 1978 03 1001

Jurusan Teknik Kimia

Fakultas Teknologi Industri

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Surabaya 2015



FINAL PROJECT – TK141581

**EFFECT OF ANNEALING ON
CRYSTALLINITY OF ELECTROCHEMICAL
METHOD BASED-MnO₂**

Authors :

Reka Erdanto

2311 100 075

Moh. Chafid Ma'ruf

2311 100 124

Advisors :

Prof.Dr.Ir. Heru Setyawan, M.Eng

NIP. 1967 02 03 1991 02 1001

Ir. Minta Yuwana, M.S.

NIP. 1951 10 02 1978 03 1001

**Chemical Engineering Department
Faculty of Industrial Technology
Sepuluh Nopember Institute of Technology
Surabaya 2015**

LEMBAR PENGESAHAN

PENGARUH ANNEALING TERHADAP KRISTALINITAS MnO_2 HASIL SINTESIS DENGAN METODE ELEKTROKIMIA

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

Oleh :

Reka Erdanto
Moh. Chafid Ma'ruf

NRP. 2311 100 075
NRP. 2311 100 124

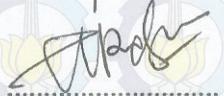
Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

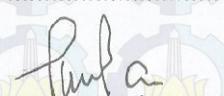
1. Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng
(Pembimbing)
2. Ir. Minta Yuwana, M.S.
(Pembimbing)
3. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
(Penguji I)
4. Dr. Kusdianto, S.T., M.Sc., Eng
(Penguji II)
5. Ni Made Intan Putri Suari, S.T., M.T
(Penguji III)


.....


.....


.....


.....


.....



Surabaya, Juli 2015

LEMBAR PENGESAHAN

PENGARUH ANNEALING TERHADAP KRISTALINITAS MnO_2 HASIL SINTESIS DENGAN METODE ELEKTROKIMIA

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

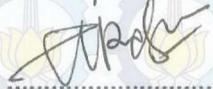
Oleh :

Reka Erdanto
Moh. Chafid Ma'ruf

NRP. 2311 100 075
NRP. 2311 100 124

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng
(Pembimbing)
2. Ir. Minta Yuwana, M.S.
(Pembimbing)
3. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
(Penguji I)
4. Dr. Kusdianto, S.T., M.Sc., Eng
(Penguji II)
5. Ni Made Intan Putri Suari, S.T., M.T
(Penguji III)



Surabaya, Juli 2015

PENGARUH ANNEALING TERHADAP KRISTALINITAS MnO₂ HASIL SINTESIS DENGAN METODE ELEKTROKIMIA

Penulis : Reka Erdanto (2311 100 075)
Moh. Chafid Ma'ruf (2311 100 124)
Jurusan : Teknik Kimia FTI-ITS
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng
Ir. Minta Yuwana, M.S.

ABSTRAK

Partikel MnO₂ dengan ukuran nano disintesis untuk meningkatkan kapasitas penyimpanan dan konduktivitas material tersebut. Salah satu caranya adalah dengan menggunakan metode elektrolisis pada suasana basa. Perbaikan kristalinitas dilakukan dengan proses lanjutan: *annealing*. Sintesa MnO₂ dilakukan dengan metode elektrokimia pada suhu ruang selama 4 jam menggunakan elektroda karbon dan larutan elektrolit berupa potassium permanganate (KMnO₄) dan potassium hidroksida (KOH) dengan dilakukan pengadukan. Percobaan ini dilakukan pada pH larutan 9 dan pada tegangan 2 V. Untuk memisahkan partikel yang terbentuk dari impurities dilakukan pengendapan dengan menggunakan centrifuge kemudian partikel dicuci sampai bersih dari impurities menggunakan aquadest. Endapan partikel yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam oven. Selanjutnya, pada kristal MnO₂ yang terbentuk dilakukan proses *annealing* dengan variasi suhu 100-400 °C selama 4 jam. Didapatkan MnO₂ hasil sintesis berbentuk bulat dengan ukuran partikel rata-rata sebesar 534,83 nm dan luas permukaan sebesar 72,609 m²/g. Ukuran kristal terkecil didapatkan pada variabel non sebesar 171,67 nm. Didapatkan kenaikan ukuran kristalit dan penurunan

luas permukaan seiring naiknya suhu annealing. Kapasitansi terbesar didapatkan pada variabel tanpa annealing sebesar 1,33 F/g. Komposisi MnO_2 : sukrosa terbaik didapatkan pada 1:4 dengan besar kapasitansi sebesar 12,35 F/g.

Kata Kunci: MnO_2 ; Elektrokimia; Superkapasitor; Annealing

EFFECT OF ANNEALING ON CRYSTALLINITY OF ELECTROCHEMICAL METHOD BASED-MnO₂

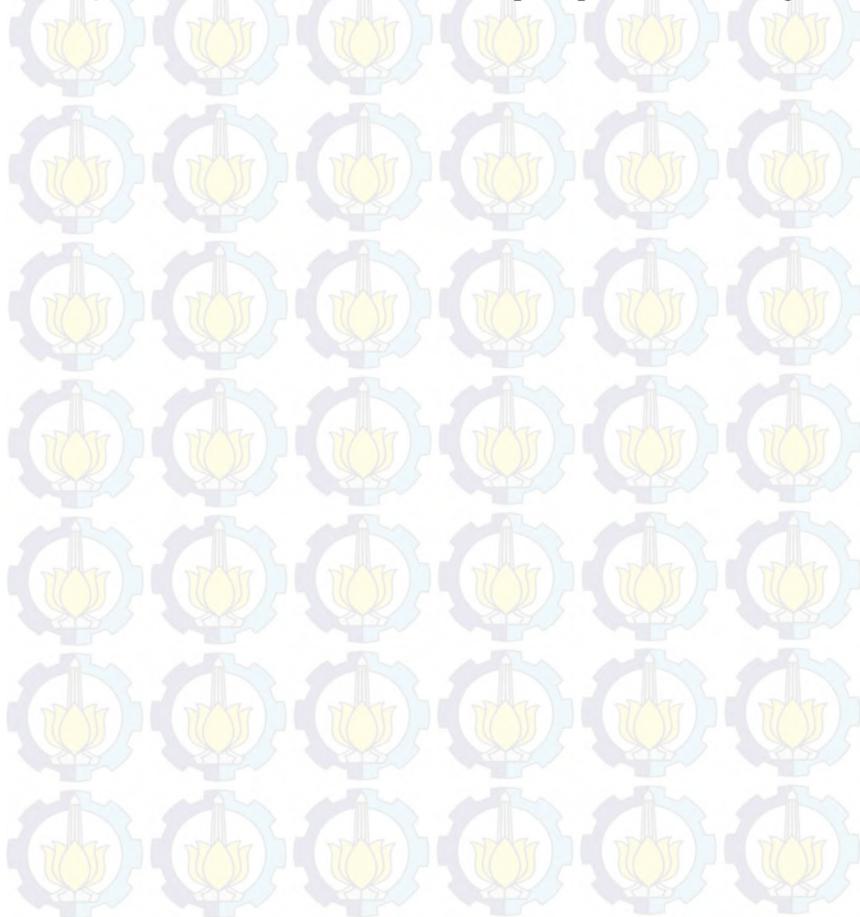
Authors : Reka Erdanto (2311 100 075)
Moh. Chafid Ma'ruf (2311 100 124)
Department : Teknik Kimia FTI-ITS
Advisors : Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng
Ir. Minta Yuwana, M.S.

ABSTRACT

Nanostructure particles MnO₂ are synthesized to improve their storage capacity and conductivity materials. One of several methods to synthesize MnO₂ is by using electrolysis reaction in an alkaline condition. A further process to improve the crystallinity was undergone. Annealing process was chosen to develop a good crystallinity nanoparticle. Synthesis of MnO₂ is prepared by electrochemical method in the room temperature for 4 hours using carbon as electrodes and potassium permanganate (KMnO₄) and potassium hydroxide (KOH) as electrolyte solutions and stirred. This experiments are conducted with pH of 9 and voltage of 2 V. Then, MnO₂ are separated from their solution using centrifuge while are rinsed using distilled water until it turns into a clear solution. The cleaned particles are dried at 100°C in the oven for 24 hours. Then, the synthesized MnO₂ crystal is annealed in a tube furnace. The annealing process is carried out in different temperature as a variable, ranging from 100-400°C for 4 hours. MnO₂ crystal was obtained from this experiment with the mean particle size of 534,83 nm, and round shape with the surface area of 72,609 m²/g. The smallest crystallite size was obtained from the non-annealed variable with 171,67 nm. Experiment shows

that the more annealing temperature was raised, the narrower surface area and the greater crystallite size were obtained. Non-annealed MnO_2 gave the highest specific capacitance with 1,33 F/g followed by the 400°C -annealed MnO_2 with 1,25 F/g. The best composition of MnO_2 : Sucrose was 1:4 with 12,35 F/g.

Keywords: MnO_2 ; Electrochemical; Supercapacitor, Annealing



KATA PENGANTAR

Puji syukur ke hadirat Tuhan Yang Maha Esa yang telah memberikan berkat dan rahmat-Nya sehingga kami dapat menyelesaikan proposal skripsi yang berjudul **“PENGARUH ANNEALING TERHADAP KRISTALINITAS MnO₂ HASIL SINTESIS DENGAN METODE ELEKTROKIMIA”** tepat pada waktunya.

Selama penyusunan laporan ini, kami banyak sekali mendapat semangat, bimbingan, serta bantuan dari banyak pihak. Untuk itu kami mengucapkan banyak terimakasih kepada:

1. Orangtua serta saudara-saudara yang kami kasihi.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng selaku pembimbing dan Kepala Laboratorium Elektrokimia dan Korosi dan Bapak Ir. Minta Yuwana, M.S. sebagai pembimbing kami.
3. Bapak Prof. Dr. Tri Widjaja, M.Eng., selaku kepala Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS beserta seluruh dosen dan karyawan.
4. Bapak Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng., Bapak Dr. Kusdianto, S.T., M.Sc.Eng dan Ibu Ni Made Intan Putri Suari, S.T, M.T selaku penguji.
5. Teman-teman dari Laboratorium Elektrokimia dan Korosi, baik dari bapak dan ibu mahasiswa S2 dan S3, serta teman-teman angkatan 2011.

Kami menyadari bahwa penulisan laporan ini masih banyak kekurangan dan jauh dari sempurna, oleh karena itu kami sangat mengharapkan saran yang membangun demi kesempurnaan laporan ini.

Surabaya, Juli 2015

Penyusun



Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
LEMBAR PENGESAHAN	
ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR GAMBAR	ix
BAB I PENDAHULUAN	1
I.1 Latar Belakang.....	1
I.2 Rumusan Masalah.....	3
I.3 Tujuan Penelitian.....	3
I.4 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	4
II.1 Karakteristik MnO ₂	4
II.2 Superkapasitor.....	5
II.3 Sintesis MnO ₂ dengan Metode Elektrokimia.....	8
II.4 Voltametri Siklik.....	9
II.5 Hasil Penelitian Terdahulu.....	11
BAB III METODOLOGI PERCOBAAN	13
III.1 Garis Besar Penelitian.....	13
III.2 Bahan Penelitian.....	13
III.3 Peralatan Penelitian.....	13
III.4 Prosedur Penelitian.....	15
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	19
IV.1 Garis Karakteristik MnO ₂ Hasil Sintesis Suasana Basa.....	20
IV.2 Pengaruh <i>Annealing</i> Terhadap karakteristik Kristal.....	24
IV.3 Pengaruh <i>Annealing</i> Terhadap Karakteristik Elektrokimia.....	28

BAB V KESIMPULAN.....

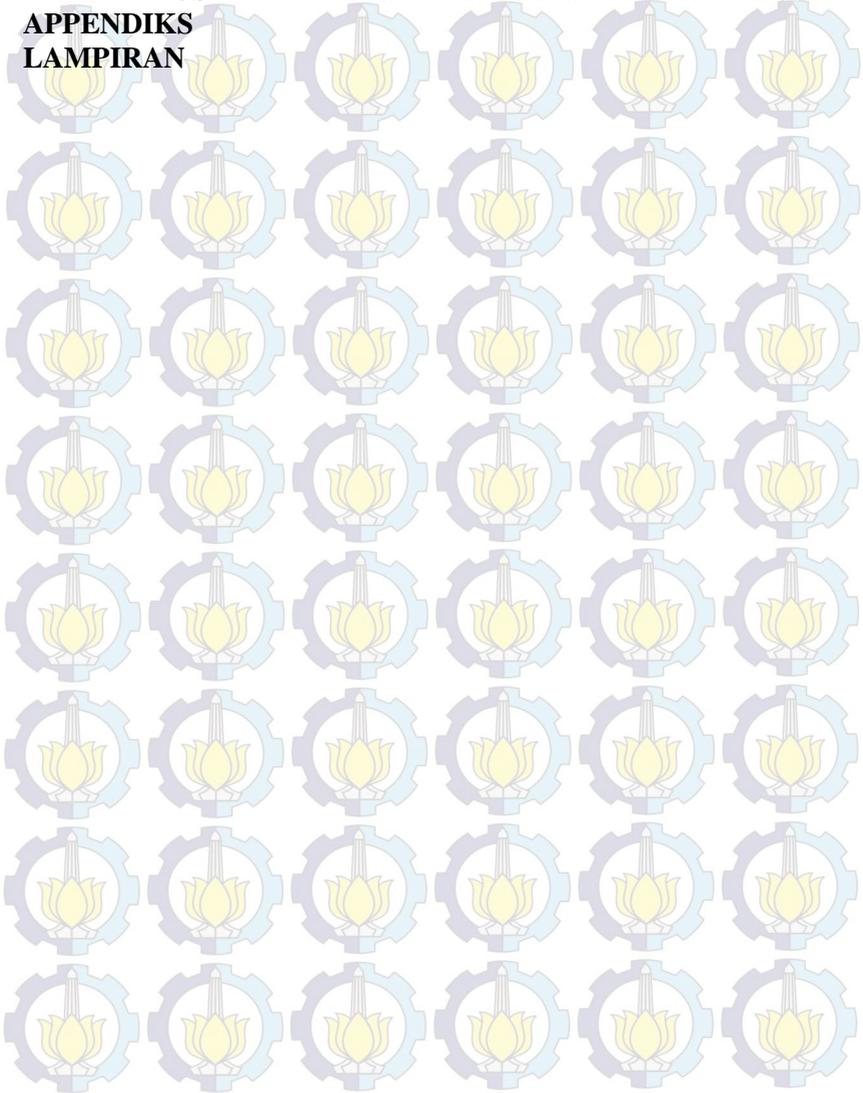
34

DAFTAR PUSTAKA

xi

APPENDIKS

LAMPIRAN



DAFTAR TABEL

Tabel II.1	Beberapa Nilai Potensial Reduksi Terhadap Elektroda Pembanding Ag/AgCL dan terhadap elektroda pembanding NHE.....	11
Tabel II.2	Perkembangan Sintesis MnO ₂	11
Tabel IV.1	Ukuran Kristal MnO ₂ Berbagai Variabel Temperatur <i>Annealing</i>	27
Tabel IV.2	Perbandingan Nilai Kapasitansi dengan Berbagai variasi	33

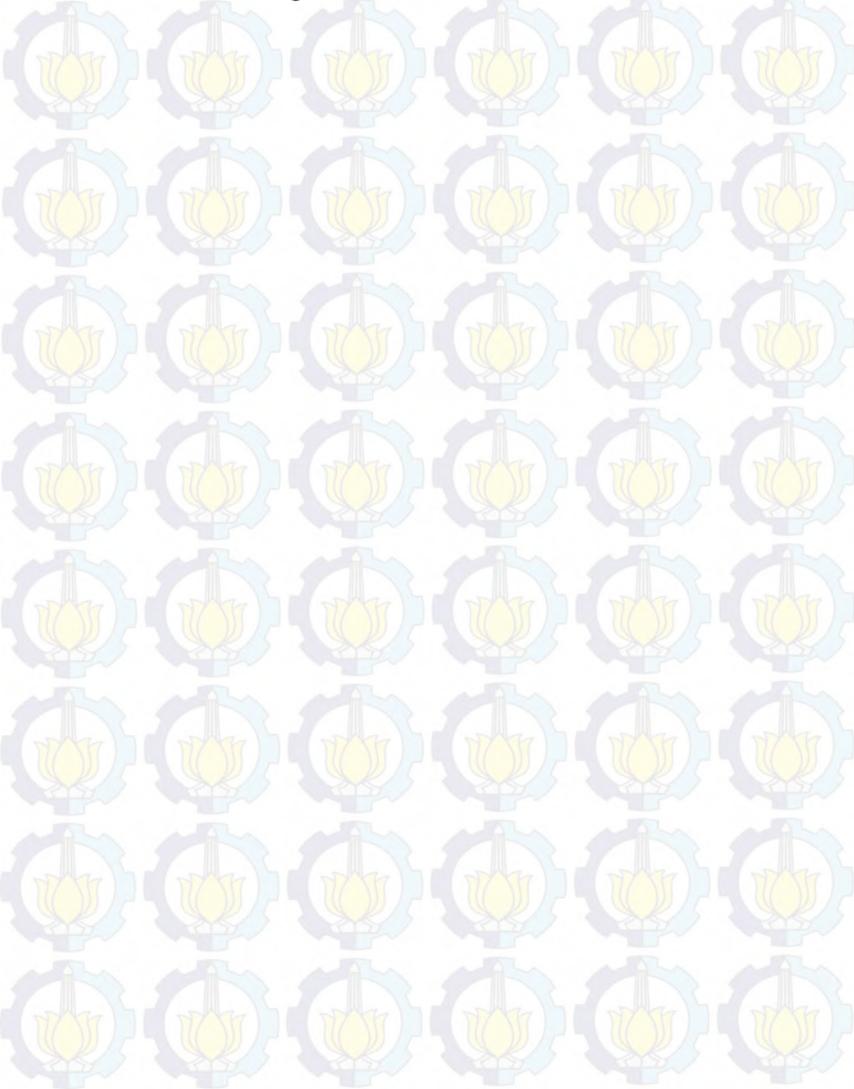


Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Jenis – jenis Kapasitor	6
Gambar II.2	Ragone Plot.....	7
Gambar II.3	Contoh voltammogram voltametri siklik dengan sistem reversibel.....	10
Gambar III.1	Skema Pembuatan MnO ₂ dengan Metode Elektrolisis	14
Gambar III.3	Skema Alat <i>Tube Furnace</i>	15
Gambar III.3	Pembuatan superkapasitor pada <i>three electrode split cell</i>	18
Gambar IV.1	Grafik <i>cyclic voltammogram</i> pada sistem reaktor MnO ₂	21
Gambar IV.2	Grafik XRD kristal MnO ₂ hasil Sintesis dengan metode elektrokimia pada suasana basa	22
Gambar IV.3	Morfologi MnO ₂ Fasilis sintesis dengan metode elektrokimia dalam suasana basa ...	23
Gambar IV.4	Distribusi ukuran partikel MnO ₂ hasil sintesis dengan metode elektrokimia dalam suasana basa	24
Gambar IV.5	Grafik hasil analisa XRD : a) Variabel <i>Annealing</i> 300 C dan 400 C; b) Variabel <i>non-Annealing</i> , <i>Annealing</i> 100 C, dan <i>Annealing</i> 200 C	25
Gambar IV.6	Grafik Hasil Uji <i>Thermogravimetry Analysis</i>	26
Gambar IV.7	Grafik Perubahan Luas Permukaan	28
Gambar IV.8	Grafik Hasil Uji CV dengan variasi temperatur <i>Annealing</i>	29
Gambar IV.9	Grafik Hasil Uji CV dengan variasi komposisi MnO ₂ : Sukrosa	30
Gambar IV.10	Grafik Hasil Uji CV MnO ₂ <i>non-Annealing</i> dengan variasi <i>scan rate</i>	31

Gambar IV.11 Grafik Hasil Uji CV MnO₂ hasil *Annealing* dengan variasi *scan rate* 32



BIOGRAFI PENULIS



REKA ERDANTO dilahirkan di Malang, Jawa Timur pada tanggal 6 Malang 1993. Penulis merupakan anak sulung dari 2 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SDN Lowokwaru III, SMPN 4 Malang, kemudian melanjutkan studi ke SMAN 3 Malang. Pada tahun 2011, penulis menempuh pendidikan S1 di Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Penulis Melakukan kerja prakteknya di PT PETROKIMIA Gresik. Pada tahun terakhir perkuliahan penulis telah menyelesaikan tugas pradesain Pabrik Polipopilena dan melakukan riset tugas akhirnya dengan judul “Pengaruh *Annealing* Terhadap Kristalinitas MnO_2 Hasil Sintesis Dengan Metode Elektrokimia” di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dibawah bimbingan Ir. Minta Yuwana, MS dan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.

E-mail : reka11@mhs.chem-eng.its.ac.id

BIOGRAFI PENULIS



MOH. CHAFID MA'RUF dilahirkan di Surabaya, pada tanggal 17 Maret 1993. Penulis merupakan anak sulung dari 4 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SDN Pacarkembang VII/621, SMPN 3 Surabaya, kemudian melanjutkan studi ke SMAN 2 Surabaya. Pada tahun 2011 penulis mulai menempuh pendidikan S1 di Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Pada tahun 2014 penulis berkesempatan melakukan kerja praktek di PT. Badak NGL, Bontang, Kalimantan Timur. Pada tahun terakhir perkuliahan penulis telah menyelesaikan tugas pra-desain Pabrik Polipolipilena dan melakukan riset tugas akhirnya dengan judul "Pengaruh *Annealing* terhadap Kristalinitas MnO₂ Hasil Sintesis dengan Metode Elektrokimia" di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng dan Ir. Minta Yuwana, MS.

E-mail : moh.chafid11@mhs.chem-eng.its.ac.id

BAB I PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Dewasa ini permasalahan akan penyimpanan energi mulai terjawab dengan adanya superkapasitor. Superkapasitor adalah sistem penyimpan energi yang dapat menyediakan energi dalam jumlah dan densitas yang lebih besar daripada kapasitor dielektrik (Wang et al., 2009). Dari berbagai material yang dapat digunakan sebagai elektroda dalam sistem tersebut, mangan oksida (MnO_2) hadir sebagai salah satu material yang menarik untuk diteliti. MnO_2 dianggap sebagai material elektroda yang sangat menjanjikan sebagai superkapasitor elektrokimia (SE) karena harganya yang murah dan kinerja kapasitifnya yang tinggi dalam larutan elektrolit. Penggunaan MnO_2 sebagai elektroda kapasitor dipengaruhi oleh luas bidang kontak dan konduktivitas elektronik dan ioniknya. Semakin besar nilai kedua variabel tersebut, maka semakin baik pula kapasitor tersebut. Sehingga, banyak penelitian diarahkan untuk mensintesis nanopartikel MnO_2 (Wang et al., 2009).

Sintesis MnO_2 didapat dari bahan baku utama berupa KMnO_4 yang terbukti dapat dilakukan dengan beberapa metode, salah satunya adalah metode elektrolisis. Pembuatan nanopartikel dengan metode elektrolisa telah berhasil dilakukan dalam mensintesis nanopartikel magnetite dengan menggunakan metode elektrolisa, dimana produk nanopartikel magnetite yang terbentuk hampir berbentuk bola dengan range ukuran antara 10-30 nm (Fajaroh et al., 2011). Namun, kemurnian produk akhir sangat dipengaruhi kondisi sintesis, yaitu konsentrasi larutan dan rapat arus yang diberikan. Dengan menggunakan metode ini, ukuran partikel dapat dikontrol dengan mudah dengan cara mengatur rapat arus yang dialirkan dan potensial selama proses elektrolisa..

Selanjutnya berbagai penelitian berkaitan dengan sintesa MnO_2 dengan elektrolisa dilakukan dengan

memvariasikan variabel-variabel percobaan seperti pH dan potensial terpasang. Chrysty dan Prasetyo (2014) telah berhasil mensintesis MnO_2 dari KMnO_4 dengan metode elektrolisis pada suasana asam. Hasil yang didapatkan sangat baik. Nanopartikel MnO_2 yang dihasilkan memiliki kemurnian yang tinggi dan kapasitansi spesifik yang baik untuk ukuran sebuah superkapasitor. Namun, sejumlah asam yang dibutuhkan untuk mensintesa MnO_2 tersebut dikhawatirkan berdampak korosif terhadap peralatan sintesa sehingga dirasa perlu dikembangkan pembuatan MnO_2 dalam suasana yang lebih tidak korosif. 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 yang mempengaruhi kemampuan penyimpanan energinya. Kedua penelitian diatas disertai penggunaan membran Nafion dalam percobaan elektrolisisnya.

Daya elektrokimia MnO_2 juga dipengaruhi oleh struktur fisiknya. Parameter fisik yang mempengaruhi diantaranya fase amorf/kristalinitas, serta porositasnya (Wang, 2009). Porositas dan luas permukaan yang lebih besar memungkinkan nanopartikel MnO_2 memiliki daya penyimpanan lebih baik (Devaraj,2008) . Beberapa proses dapat dilakukan untuk mengatur struktur kristal MnO_2 , diantaranya adalah proses *annealing*. Jovic et al (2009) telah berhasil membentuk *nanocrystalline* lithium ferrite pada temperatur annealing yang rendah (573 K). Begitu juga dengan Zhao et al (2008) yang berhasil mensintesis TiO_2 dan menganalisa perbedaan struktur dan daya impedansi elektrokimianya.

Oleh karena itu, perlu dikembangkan penelitian mengenai pengaruh temperatur *annealing* terhadap sifat fisik dan bentuk struktur kristal MnO_2 . Dengan metode ini, MnO_2 yang berhasil di sintesis akan dipanaskan hingga maksimal 2/3 dari titik lelehnya untuk selanjutnya membandingkan kemampuan elektrokimia masing-masing MnO_2 pada setiap variabel suhu

annealing. Selanjutnya akan dilakukan pengukuran kemampuan penyimpanan energi setiap MnO_2 untuk mengamati kemampuannya sebagai sebuah material elektroda superkapasitor.

I.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian diatas, maka pada penelitian ini masalah difokuskan pada pengaruh suhu *annealing* terhadap MnO_2 yang terbentuk melalui metode elektrolisis pada pH basa. Dimana suhu *annealing* akan divariasikan untuk mendapatkan berbagai bentuk kristal MnO_2 .

I.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini, antara lain :

1. Mempelajari karakteristik MnO_2 yang terbentuk dari reaksi elektrolisis pada suasana basa dengan variasi suhu *annealing*.
2. Mengaplikasikan MnO_2 sebagai superkapasitor.

I.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini, antara lain :

1. Memberikan kontribusi untuk pembuatan nanopartikel MnO_2
2. Memberikan inspirasi pembuatan advanced material dari bahan yang murah.



Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Karakteristik MnO₂

Mangan (IV) oksida ialah senyawa anorganik dengan rumus MnO₂. Zat padat coklat atau kehitaman ini terjadi secara alami sebagai mineral *pyrolusite*, yang merupakan bijih utama. Sebagai salah satu metal oksida yang sangat penting kegunaannya, mangan oksida merupakan salah satu material inorganik yang sangat menarik karena property fisik dan kimianya dan kegunaannya dalam katalis, penukar ion, adsorpsi molekular, biosensor dan penyimpan energy(Qi et al.,1999).

MnO₂ adalah representasi terbaik dari kelas material yang mengandung banyak unsur kimia. MnO₂ sangat menarik karena ia memiliki banyak struktur kristal dan kaya akan ikatan kovalen Mn. Karena keberadaan spesies asing valensi rata-rata Mn pada MnO₂ umumnya berlokasi antara 3 dan 4. Sampai saat ini, berbagai macam bentuk dan struktur kristal MnO₂ seperti *nanosphere*, *nanorod*, *nanowire*, *nanoflower*, *nanotube*, *pillow-shape*, *urchin-like*, *hollow nanosphere*, *hollow nanocube*, *hollowcone* telah berhasil disintesa(Feng et al., 2014).

Kristal MnO₂ telah banyak digunakan untuk pengolahan air, sensor gas, superkapasitor elektrokimia dll. Sebagai contoh, *hollow spherical* dan *cubic* MnO₂ berukuran menunjukkan kemampuan yang baik untuk menghilangkan polutan organik pada air limbah(Feng et al., 2014). Cao dkk telah mensintesa *pillow-shaped* kristal MnO₂ yang dapat menghilangkan sekitar 85% kandungan Cd²⁺ pada air limbah. Zhang dkk telah mensintesa kristal MnO₂ berbentuk *hollow nanosphere* dan *nanowire* untuk sensor gas ammonia. Ma dkk mensintesa kristal MnO₂ *urchin-shaped* dan *clew-like-shaped* yang digunakan untuk superkapasitor elektrokimia. Mereka menemukan bahwa performa elektrokimia dipengaruhi oleh morfologi partikel, dan kristal MnO₂ *clew-like nanosphere* mempunyai kapasitansi yang lebih tinggi dan tahanan transfer yang rendah dikarena struktur

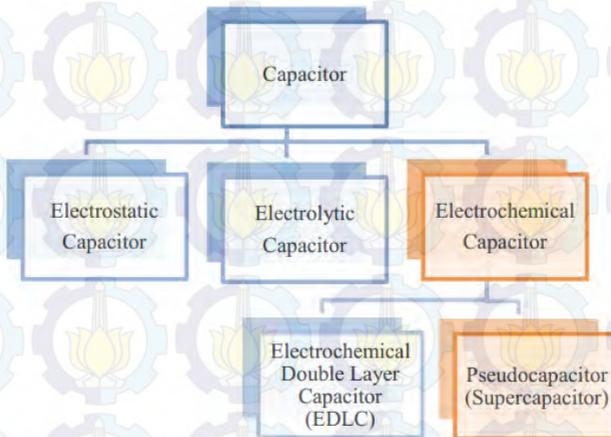
yang tidak rapat. Akan tetapi, aplikasi kristal MnO_2 sebagai anoda untuk baterai lithium-ion masih sedikit.

II.2 Superkapasitor

Superkapasitor merupakan perangkat penyimpanan energi yang sering digunakan untuk aplikasi yang melibatkan kebutuhan daya besar. Perkembangan superkapasitor telah menunjukkan kemajuan yang cepat berkaitan dengan pemanfaatannya. Superkapasitor dengan model electrochemical double layer (ECDL) telah dikembangkan untuk menyediakan sumber listrik pada berbagai aplikasi termasuk teknologi transportasi listrik (misalnya, kendaraan listrik hibrid, elektronik (misalnya laptop, ponsel, dan kamera video), dan perangkat militer/pertahanan (misalnya perangkat komunikasi, kendaraan udara tak berawak, probe pesawat ruang angkasa, dan sistem rudal). (Miller & Burke, 2008; Miller & Simon, 2008). Superkapasitor dapat menggantikan baterai berkaitan dengan sifatnya yang mampu bertahan lama meskipun diisi ulang berkali-kali serta mempunyai kemampuan mengisi ulang dengan cepat. Kebutuhan waktu yang singkat dalam pengisian ulang ini menyebabkan superkapasitor mempunyai potensi yang besar dibandingkan baterai. Hal ini disebabkan karena baterai harus mengubah energi listrik menjadi bentuk kimia agar energi ini dapat tersimpan (Lu, W. & Hartman, R., 2011). Kebutuhan penyimpan energi yang praktis, murah, ringan, aman dan tahan lama menyebabkan kebutuhan superkapasitor menjadi meningkat, sehingga perlu ditingkatkan siklus energinya maupun kemampuan rapat energinya.

Baterai mempunyai siklus hidup yang pendek dan rapat daya yang rendah (yaitu $<0,1 \text{ kW/kg}$). Rapat energi tinggi dalam baterai memungkinkan untuk penyimpanan energi selama periode waktu lebih lama, tetapi dalam pemakaian akan cepat habis. Sehingga hal ini sangat tidak menguntungkan untuk aplikasi di kendaraan berbahan bakar listrik. Rapat energi untuk baterai kering *non-rechargeable* misalnya berkisar 90-455

Wh/kg. Sedangkan baterai NiCd *rechargeable* dapat mencapai 1.000 siklus dalam seumur hidup, dengan rapat energi sekitar 225 Wh/kg. Kapasitor konvensional memiliki rapat daya lebih tinggi daripada baterai, mulai dari $1,0 \times 10^2$ sampai $2,7 \times 10^{10}$ kW/kg. Kapasitor konvensional juga mempunyai siklus hidup lebih dari 10.000 siklus. Namun, rapat energi yang kecil (yaitu $<0,05$ Wh/kg) dari kapasitor adalah kelemahan signifikan bagi banyak aplikasi yang memerlukan sejumlah besar energi penyimpanan. Jenis kapasitor dapat ditunjukkan pada gambar II.1

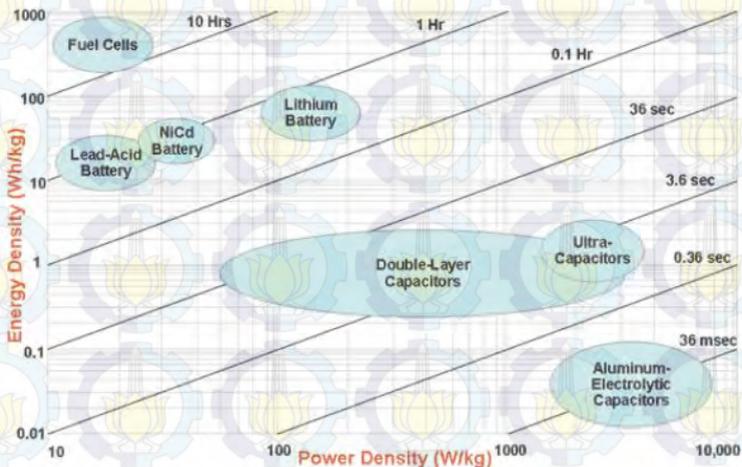


Gambar II.1 Jenis-Jenis Kapasitor

Superkapasitor terdiri dari bagian elektroda, separator, elektrolit dan pengumpul muatan (current collector). Unjuk kerja alat yang ditunjukkan oleh rapat daya maupun rapat energi yang besar bergantung pada sifat-sifat elektroda dan elektrolitnya. Pemanfaatan karbon sebagai material elektroda pada sistem EDLC telah dikembangkan, antara lain memanfaatkan material karbon aktif, grafit, karbon aerogel maupun carbon nanotubes(CNT).. Perkembangan penelitian skala laboratorium ke produk komersial sangat menjanjikan dengan menggunakan

struktur ECDL (electrochemical double layer).. Oksida logam transisi seperti NiO, MnO₂, TiO₂, SnO₂ mulai banyak digunakan sebagai pengganti karena logam-logam transisi tersebut dalam bentuk konduktor atau semikonduktor menunjukkan sifat-sifat redox aktif yang menghasilkan kapasitansi. (Lee et al., 2010).

Diantara semua peralatan penyimpanan energi, kapasitor merupakan alat yang dapat menyimpan *power density* paling tinggi. Namun, energi yang pada umumnya dapat disimpan dalam *electrostatic* dan *electrolytic* kapasitor sangat terbatas. Superkapasitor (Ultrakapasitor pada Ragone plot dibawah) mempunyai densitas energi yang tinggi dan densitas daya yang cukup. Dibandingkan dengan *fuel cell* dan baterai konvensional, superkapasitor sangat cocok untuk pemakaian dengan daya tinggi seperti mobil listrik atau peralatan elektronik *portable* yang memerlukan pengisian daya yang cepat. Ragone Plot ditunjukkan pada gambar II.2



Gambar II.2 Ragone Plot

Berdasarkan pada ragone plot diatas, EDLC dan Pseudokapasitor biasanya memiliki densitas energi yang lebih besar dibandingkan dengan *electrostatic* dan *eletrolytic* kapasitor.

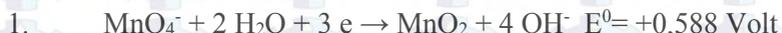
Prinsip kerja dari EDLC adalah pengisian dan pengeluaran daya terjadi pada permukaan dari dua zat tersebut. Perbedaan dari superkapasitor dan kapasitor lainnya adalah mekanisme pengisian adalah mekanisme faradic, bukan elektrostatis. Perbedaan superkapasitor dan baterai terletak pada potensialnya yang hampir linier atau stabil pada saat pengisian (Conway et al., 1999). Superkapasitor dapat menyimpan lebih banyak tenaga per unit massa atau volume dari pada kapasitor konvensional. Hal ini dikarenakan: 1) pemisahan muatan terjadi pada jarak yang sangat kecil pada EDLC yang terjadi pada perbatasan elektroda dan elektrolit; 2) jumlah muatan yang dapat tersimpan dapat ditingkatkan dengan luas permukaan yang besar (terjadi karena jumlah pori yang besar dalam material elektroda dengan luas permukaan yang besar). Mekanisme penyimpanan tenaga akan berlangsung secara cepat karena melibatkan perpindahan ion dari dan keluar permukaan elektroda.

II.3 Sintesis MnO_2 dengan Metode Elektrokimia

Sebuah sel elektrolisis, minimal terdiri dari sepasang elektroda, sebuah elektrolit dan sumber tegangan arus searah. Pada sintesis MnO_2 dengan metode elektrolisis, elektroda yang digunakan adalah sepasang elektroda yang terbuat dari karbon (C), elektrolit terdiri dari larutan KOH dan larutan $KMnO_4$.

Setelah kedua elektroda diberikan beda potensial yang cukup, maka mekanisme yang terjadi dalam elektrolit adalah ion negatif bermigrasi ke kutub positif, yaitu anoda. Sebaliknya ion positif bermigrasi ke elektroda negatif, yaitu Katoda. Spesies-spesies apa sajakah yang berada pada permukaan kedua elektroda tersebut dan spesies manakah yang terlibat dalam reaksi kimia pada permukaan Anoda/Katoda. Untuk dapat memastikan reaksi kimia yang terjadi pada masing-masing permukaan elektroda perlu pengetahuan potensial oksidasi/reduksi standar dari masing-masing spesies yang ada pada permukaan elektroda. Bilamana larutan KOH dan larutan $KMnO_4$ langsung dicampur sebagai medium elektrolisis dalam sintesis MnO_2 . Setelah kedua elektroda

karbon diberikan beda potensial arus searah yang terjadi adalah ion MnO_4^- dan ion OH^- bergerak ke kutub positif elektroda (Anoda). Reaksi reduksi yang mungkin bisa berkompetisi di permukaan katoda adalah (larutan di ruang katoda terdapat H_2O ; MnO_4^- ; K^+)



Secara energetika reaksi pertamalah yang pertama kali terjadi atau yang menang dalam kompetisi. Reaksi yang ketiga tidak mungkin terjadi, sedangkan reaksi reduksi yang kedua masih mungkin terjadi dan ini akan dibuktikan dengan pengambilan data siklik voltametri.

Di dalam larutan elektrolit didaerah anoda, spesies yang mungkin terjadi reaksi oksidasi hanyalah oksidasi H_2O sebagai pelarut, yaitu mengikuti reaksi oksidasi berikut:

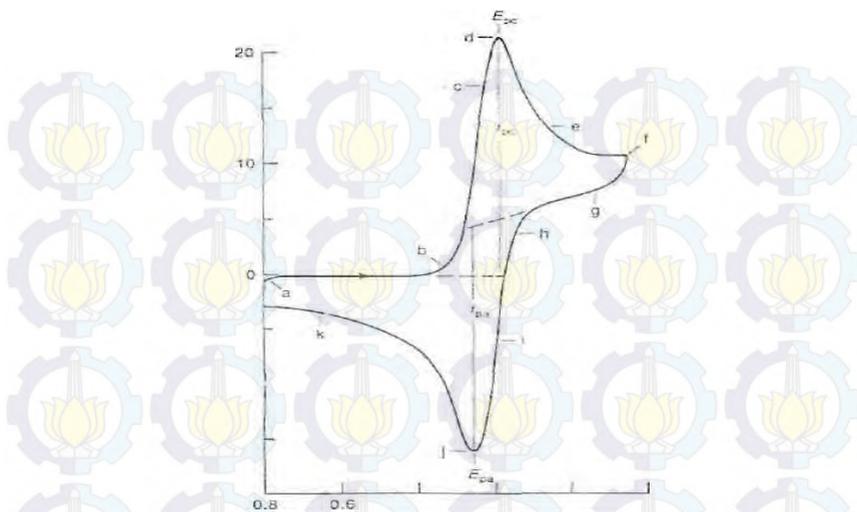


Reaksi total selama proses elektrolisis adalah:



II.4 Voltametri Siklik

Voltametri siklik merupakan teknik yang banyak digunakan untuk mendapatkan informasi tentang reaksi elektrokimia. 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}). Contoh Voltamogram ditunjukkan pada gambar II.3



Gambar II.3 Contoh Voltamogram, Voltametri Siklik dengan Sistem Reversibel

Instrumen yang digunakan pada metode voltametri siklik adalah peralatan Autolab potensiostatik dengan menggunakan tiga jenis elektroda, yaitu elektroda kerja (dalam penelitian digunakan lempengan grafit); counter elektroda (dalam penelitian digunakan lempengan grafit); 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 MnO₂. Paparan beberapa nilai potensial reduksi terhadap pembanding elektroda perak-perak klorida dan elektroda hidrogen normal dapat dilihat pada Tabel II.1.

Tabel II.1 Beberapa Nilai Potensial Reduksi Terhadap Elektroda Pemanding Ag/AgCl dan Terhadap Elektroda Pemanding NHE

No	Elektroda pemanding	Reaksi reduksi	E vs.Ag/AgCl (V)	Evs.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	Hydrogen normal	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	-0,198	0

II.5 Hasil Penelitian Terdahulu

Beberapa hasil penelitian sintesis MnO_2 yang sudah pernah dilakukan peneliti lain dapat dilihat pada Tabel II.2.

Tabel II.2 Perkembangan Sintesis MnO_2

No.	Peneliti	Judul Penelitian	Kesimpulan
1	Yang et al., 2008	<i>Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Characterization of α-MnO_2 Nanorods as Cathode Material for Lithium batteries</i>	Partikulat yang dihasilkan MnO_2
2	Min min et al., 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 et al., 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 et al., 2014	<i>MnO₂ prepared by hydrothermal method and electrochemical performance as anode for lithium-ion battery</i>	Didapatkan MnO ₂ dengan metode Hidrothermal
5	Almira et l., 2014	Sintesis MnO ₂ dengan Teknik Elektrokimia dan Aplikasinya sebagai Superkapasitor	Partikulat yang dihasilkan MnO ₂ pada suasana yang korosif (asam)
6	Vanda et al., 2015	Sintesis Partikel MnO ₂ dengan Teknik Elektrokimia dalam Sel Membran	Partikulat yang dihasilkan MnO ₂ dengan kristalinitas yang buruk.



Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

III.1 Garis Besar Penelitian

Garis besar penelitian ini dibagi menjadi 3 tahap utama. Tahap sintesa MnO_2 , tahap *annealing* kristal MnO_2 , dan tahap uji elektrokimia. Tahap sintesa MnO_2 mengikuti prosedur yang telah dilakukan oleh vanda dkk dengan sintesis MnO_2 pada suasana basa namun didapatkan MnO_2 dengan kristalinitas yang rendah. Untuk itu dilakukan tahap *annealing* dilakukan untuk mendapatkan MnO_2 dengan kristalinitas yang tinggi. Pada tahap uji elektrokimia dilakukan uji kemampuan MnO_2 sebagai superkapasitor.

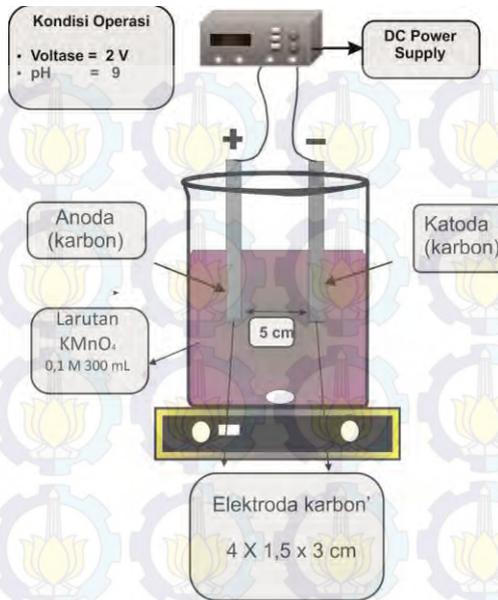
III.2 Bahan Penelitian

Bahan penelitian yang digunakan terdiri dari KMnO_4 dengan kemurnian 99,5% dengan merek dagang UNI-chem dengan grade A.R.; KOH dengan kemurnian 97%, grade A.R.; aquadest; elektroda (karbon); gula sukrosa MERCK; plat tembaga komersial; larutan Na_2SO_3 *Pro Analysys* (PA); Gas Nitrogen UHP (*Ultra High Purity* = 99,995%); *Polyvinylidenedifluoride* (PVdF); dan *N-Methylpyrrolidone* (NMP).

III.3 Peralatan Penelitian

III.3.1 Sintesa MnO_2

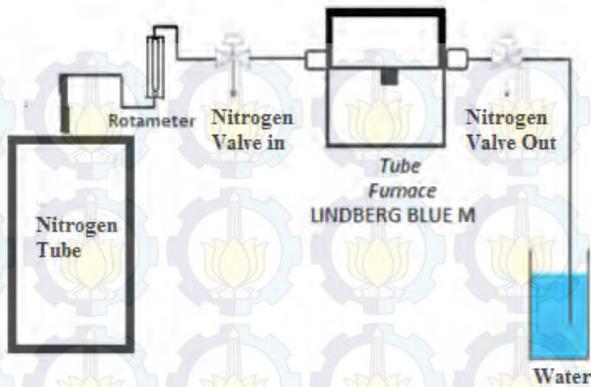
Sintesa MnO_2 dilakukan pada sebuah sel elektrokimia. sel elektrokimia merupakan sebuah *beaker glass* berukuran 400 mL. Elektroda yang digunakan dalam proses elektrokimia ini adalah karbon dengan ukuran 4,5 x 0,3 x 1,5 cm dengan jarak antar elektroda 5 cm dan bagian elektroda yang tercelup sepanjang 3 cm. Elektroda karbon digunakan sebagai anoda maupun katoda. Pada setiap elektroda dihubungkan kepada catu daya DC dimana anoda dihubungkan pada kutub positif dan katoda dihubungkan pada kutub negatif. Skema peralatan MnO_2 ditunjukkan pada gambar III.1



Gambar III.1 Skema Pembuatan MnO₂ dengan Metoda Elektrokimia

III.3.2 Annealing

Proses *annealing* dilakukan menggunakan *tube furnace* LINDBERG BLUE M THERMO SCIENTIFIC. Pada bagian *inlet* terhubung dengan tabung gas nitrogen (N₂) beserta rotameter untuk mengatur laju gas yang keluar dari tabung, sedangkan pada bagian *outlet* terhubung dengan bejana berisi air yang berfungsi sebagai media absorpsi gas keluar dari *tube furnace* dan terdapat *discharge valve* yang berfungsi untuk mengatur laju aliran gas keluar. Sampel yang akan di-*annealing* diletakkan pada *combustion boat*. *Combustion boat* tersebut diletakkan pada bagian tengah pipa alat *tube furnace*. Skema Alat ditunjukkan pada gambar III.2



Gambar III.2 Skema Alat *Annealing*

III.3.3 Uji Elektrokimia

Pada tahap uji elektrokimia menggunakan AUTOLAB PGSTAT 302N untuk mendapatkan properti elektrokimia dan jumlah kapasitansi pada kristal MnO_2 yang telah dibentuk menjadi elektroda superkapasitor dengan metode *Cyclic Voltammetry* (CV).

III.4 Prosedur Penelitian

Untuk masing masing tahapan dalam penelitian secara detail dijelaskan sebagai berikut :

III.4.1 Sintesa MnO_2

Sintesa MnO_2 dimulai dengan membuat larutan KMnO_4 0,105 M. Larutan tersebut dibuat dengan menambahkan KMnO_4 sejumlah 5 gram yang dilarutkan dalam 300 mL larutan aquadest. Kemudian larutan tersebut ditambahkan KOH murni sampai PH larutan menjadi 9. Kemudian dilakukan proses elektrolisis selama 4 jam dengan tegangan 2 V dan pH larutan 9 dengan menggunakan DC meter dengan dilakukan pengadukan.

Partikel MnO_2 yang terbentuk berupa partikel-partikel yang bercampur dengan larutan KMnO_4 dan KOH. Untuk memisahkan partikel yang terbentuk dari impurities dilakukan

pengendapan dengan menggunakan *centrifuge* kemudian partikel dicuci sampai bersih dari *impurities* menggunakan aquadest. Endapan partikel yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam oven sampai pelarut menguap.

III.4.2 Annealing

Sebelum dilakukan proses *annealing*, kandungan oksigen dalam alat perlu dikurangi, agar produk MnO_2 yang terbentuk sebelumnya tidak teroksidasi oleh oksigen yang terdapat dalam *tube furnace*. Proses penghilangan oksigen disebut *Purging* yaitu menghilangkan oksigen dan menggantinya dengan gas lain, dalam penelitian ini berupa gas N_2 yang dilakukan selama 15 menit dengan laju gas N_2 sebesar 200 ml/menit. Proses *annealing* dilakukan menggunakan *closed system*, dimana proses ini dilakukan dengan gas N_2 yang terperangkap dalam *furnace*. Sistem ini dipilih karena sampel MnO_2 tidak banyak mengandung air.

Proses *annealing* dilakukan setelah endapan MnO_2 dikeringkan dengan oven. Endapan MnO_2 kemudian dimasukkan ke dalam *tube furnace* yang telah dihilangkan kadar oksigennya. Kemudian dilakukan pemanasan pada *tube furnace* pada suhu sesuai variabel yaitu 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, selama 4 Jam. Kemudian didinginkan secara perlahan mengikuti suhu pendinginan *tube furnace*. Setelah didinginkan dilakukan karakterisasi dan uji kinerja elektrokimia pada masing – masing variabel.

III.4.3 Karakterisasi Produk

Karakteristik produk dilakukan dengan mengamati properti antara lain:

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. Untuk ukuran partikel MnO_2 yang terbentuk, diameternya dapat diketahui melalui persamaan

b. Karakterisasi dengan XRD

Dari analisa XRD (X-Ray Diffraction) didapatkan peak-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 proses elektrolisa. Alat ini menggunakan Phenom series.

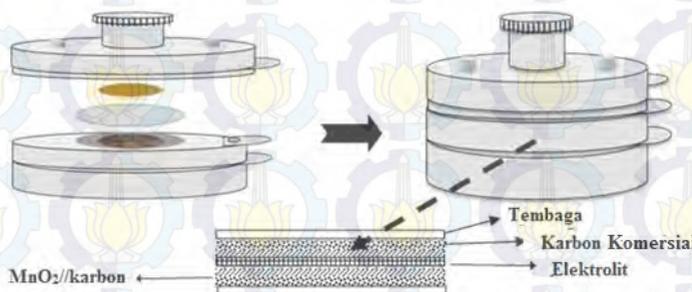
d. Karakterisasi dengan PSA

Dari hasil analisa PSA (*Particle Size Analyzer*) didapatkan distribusi dan ukuran partikel MnO₂ yang dihasilkan dari proses elektrolisa. Alat ini menggunakan Malvern Zetasizer.

III.4.4 Uji Kinerja Elektrokimia

Sebelum dilakukan uji elektrokimia dilakukan perlu dilakukan pembuatan elektroda superkapasitor dari kristal MnO₂ dan karbon dari sukrosa. Cara pembuatan elektroda superkapasitor adalah dengan mencampur secara merata serbuk MnO₂ dan sukrosa dengan menggunakan *microtube homogenizer* dengan perbandingan tertentu, untuk variabel temperatur annealing menggunakan perbandingan massa MnO₂ dan massa sukrosa 1:2, dimana MnO₂ yang digunakan sesuai variabel annealing yaitu 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C dan MnO₂ yang tidak diannealing. Untuk variabel ini digunakan massa MnO₂ sebesar 0,1 gram dan massa sukrosa sebesar 0,2 gram. Untuk variabel selanjutnya adalah pembuatan elektroda superkapasitor dimana variabel yang divariasikan adalah perbandingan massa MnO₂ dan sukrosa yaitu 1:1; 1:2; 1:3 dan 1:4. Campuran MnO₂ dan sukrosa selanjutnya dikompositkan pada suhu 500 °C selama 5 jam sehingga terbentuk komposit MnO₂/karbon. Selanjutnya ditambahkan *Polyvinylidenedifluoride* (PVdF) sebanyak 2 mg. Campuran nanokomposit MnO₂/karbon – PVdF ditambahkan 10 mikro liter *N-Methylpyrrolidone* (NMP). Campuran tersebut

kemudian disimpan di dalam oven untuk menguapkan pelarutnya. Elektroda MnO_2 //karbon kemudian ditumpuk dengan elektroda karbon komersial dipisahkan filter kaca tipis dalam suatu larutan elektrolit 0,1 M Na_2SO_3 pada *three electrode split cell*, ditunjukkan pada gambar III.3.



Gambar III.3 Pembuatan superkapasitor pada *three electrode split cell*

Setelah dilakukan pembuatan superkapasitor maka dilakukan uji karakterisasi dengan menggunakan AUTOLAB PGSTAT 302N untuk mendapatkan properti elektrokimia dan jumlah kapasitansi pada elektroda superkapasitor.

Elektroda MnO_2 //karbon yang sudah dibuat digunakan sebagai elektroda kerja dan *counter electrode* untuk pengukuran elektrokimia dan elektroda pembanding Ag/AgCl . Elektrolit yang digunakan adalah larutan elektrolit aqueous Na_2SO_3 1 M. Pengukuran voltametri siklik ini dilakukan berulang dalam 10 siklik pada rentang tegangan terpasang 0 sampai 0,7 V pada temperatur ruangan menggunakan *scan rate* yang bervariasi, yaitu 0,1 mV/s dan 0,01 mV/s.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pembuatan nanopartikel MnO_2 dengan metode elektrokimia dalam suasana basa, mempelajari karakteristik MnO_2 yang terbentuk serta melihat pengaruh proses annealing terhadap kristalinitas MnO_2 yang terbentuk serta mengamati karakteristik elektrokimianya. Kegiatan ini mendukung penelitian pembuatan superkapasitor dengan elektroda MnO_2 yang mempunyai kapasitansi spesifik yang cukup besar ($\pm 615 \text{ F/g}$). Langkah pertama dalam penelitian ini adalah mensintesis MnO_2 dengan cara elektrolisis. Kemudian, langkah kedua adalah melakukan proses annealing dan selanjutnya melakukan uji karakterisasi.

Sintesis dilakukan di dalam beaker glass 300 mL. Pada percobaan ini digunakan KMnO_4 sebanyak 0,1055 M pada pH 9 dengan potensial terpasang sebesar 2 V. Karena tidak diharapkan reaksi lain terjadi selain reaksi pembentukan maka digunakan karbon sebagai elektroda disamping harganya yang terjangkau. Reaksi yang terjadi pada katoda adalah seperti tertulis pada persamaan 4.1 (Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding) sebagai berikut :



Pada reaksi 4.1, larutan KMnO_4 direduksi menjadi partikel MnO_2 di bagian katoda. Pada dasarnya hal tersebut akan sulit terjadi pada keadaan biasa, karena MnO_4^- yang bermuatan negatif akan cenderung bergerak ke anoda yang bermuatan positif. Namun, pada penelitian ini dilakukan proses pengadukan sehingga membantu MnO_4^- bergerak menuju kutub negatif di katoda sehingga memungkinkan reaksi tersebut dapat berlangsung.

Langkah kedua adalah melakukan proses *annealing* terhadap kristal MnO_2 yang terbentuk. Proses tersebut dilakukan

dengan menggunakan *tube furnace* sebagai pemanas. Variabel pemanasan yang digunakan adalah 100°C, 200°C, 300°C dan 400°C selama 4 jam. Pendinginan dilakukan di dalam furnace hingga mencapai suhu 30°C.

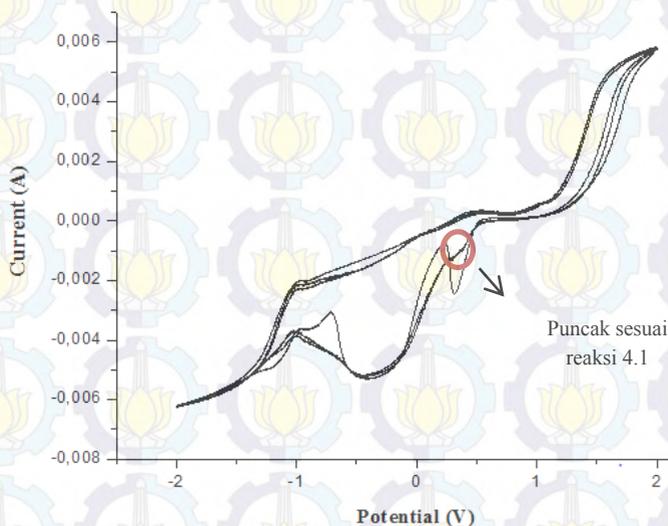
Langkah ketiga adalah karakterisasi partikel yang terbentuk dengan uji *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui partikel apa saja yang terbentuk, uji *Partikel Size Analyzer* (PSA) untuk mengetahui diameter partikel, uji luas permukaan dengan metode *Brunauer-Emmet-Teller* (BET), dan uji *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengetahui bentuk morfologi dari partikel.

Langkah keempat adalah pembuatan superkapasitor yang disusun pada three electrode split cell. Superkapasitor terdiri elektroda MnO₂/C dengan perbandingan 1:2 dan karbon komersial yang dipisahkan dengan filter kaca di dalam larutan elektrolit 0,1 M Na₂SO₃. Penambahan karbon pada elektroda superkapasitor berfungsi sebagai tempat transpor elektron ke MnO₂, yang memiliki konduktivitas rendah yang dapat mengatur laju charge/discharge. Selain itu, karbon juga berguna sebagai tambahan kapasitansi dengan membentuk EDLC, yang mengarah pada mekanisme penyimpanan, dengan demikian kapasitansi dapat ditingkatkan. Larutan elektrolit ini berfungsi sebagai penghantar elektron antara dua lempeng elektroda. Larutan elektrolit ini terdisosiasi menjadi kation positif dan anion negatif, sehingga membuat elektrolit ini menjadi konduktif. Separator yang merupakan filter kaca berfungsi sebagai tempat elektrolit dan mencegah hubungan pendek melalui kontak langsung antar elektroda.

IV.1 Karakteristik MnO₂ Hasil Sintesis pada Suasana Basa

Sangat penting memastikan bahwa reaksi yang akan dilakukan akan menghasilkan material yang diinginkan. Oleh karena itu, sebelum dilakukan pengujian terhadap hasil sintesis, terlebih dahulu dilakukan pengujian pendahuluan terhadap skema reaksi yang akan diterapkan dengan uji *Cyclic Voltametry* (CV).

Uji tersebut dilakukan untuk mengetahui reaksi-reaksi yang terjadi pada anoda dan katoda dengan menggunakan Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding.



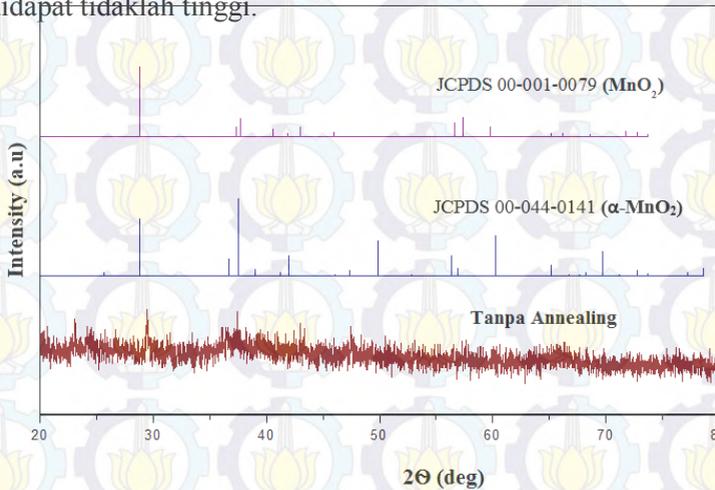
Gambar IV.1 Grafik *cyclic voltamogram* dari sistem reaktor MnO_2

Dari uji CV seperti ditunjukkan pada gambar IV.1 didapatkan puncak di kurva reduksi pada voltase 0,38 V. Nilai tersebut mendekati nilai E° teoritis reaksi pada persamaan 4.1 pada pengujian dengan elektroda pembanding Ag/AgCl yaitu sebesar +0,39. Hal tersebut membuktikan bahwa sistem reaktor menghasilkan material MnO_2 .

a. Karakter kristal

Karakteristik kristal MnO_2 dapat dilihat dengan melakukan uji XRD. Dari gambar IV.2 hasil XRD diperoleh puncak-puncak pada sudut $29,5^\circ$, 38° , dan $65,5^\circ$ yang sesuai dengan JCPDS 00-050-0866 (MnO_2). Analisa tersebut

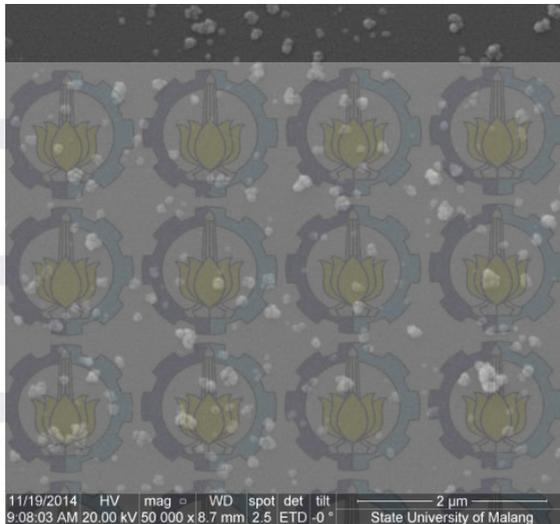
membuktikan bahwa proses yang dilakukan pada kondisi reaksi tersebut menghasilkan kristal MnO_2 , meskipun puncak yang didapat tidaklah tinggi.



Gambar IV.2 Grafik X-Ray Difraksi (XRD) kristal MnO_2 hasil sintesis dengan metode elektrokimia dalam suasana basa

b. Morfologi

Untuk mengetahui morfologi MnO_2 hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. Dari Hasil uji SEM seperti ditunjukkan pada gambar IV.3, diketahui bentuk MnO_2 adalah bulat. MnO_2 memiliki beberapa bentuk diantaranya adalah bulat, batang, kubus, dan bulat beduri. Bentuk bulat umumnya digunakan sebagai material dalam proses adsorpsi amonia.

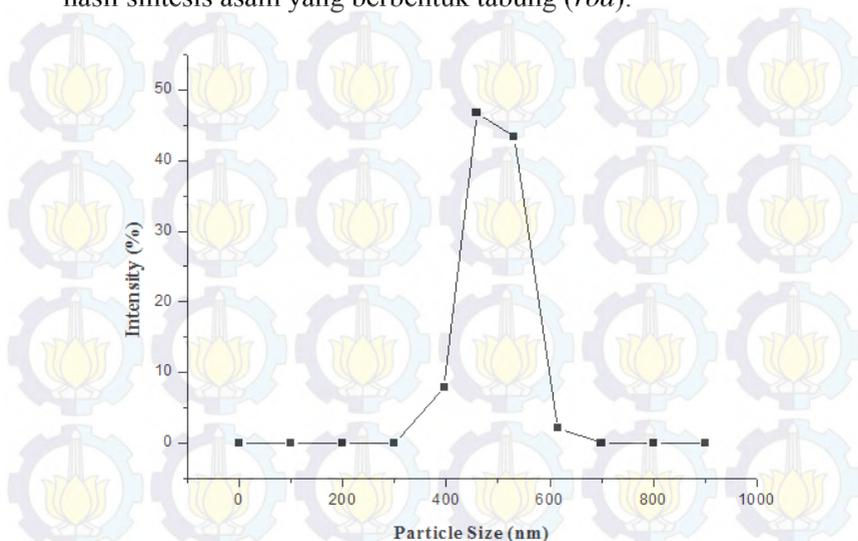


Gambar IV.3 Morfologi MnO₂ hasil sintesis dengan Elektrokimia dalam Suasana Basa

c. Ukuran Partikel dan Luas Permukaan

Untuk menentukan ukuran partikel dari kristal MnO₂ hasil sintesis dilakukan uji *Particle Size Analysis (PSA)*. Hasil uji PSA disajikan dalam gambar IV.4. Distribusi ukuran partikel MnO₂ yang terbentuk termasuk sangat rendah karena hanya mengerucut pada rentang ukuran 450-600 nm dengan rata-rata ukuran partikel sebesar 534,83 nm, simpangan baku sebesar 58,29 nm dan koefisien variasi sebesar 10,9% yang terbilang cukup kecil sehingga ukuran partikel yang terbentuk dapat dikatakan cukup seragam. Distribusi paling besar berada pada ukuran 531,2 nm yang hampir mencakup 50% dari total partikel yang terbentuk. Untuk mengetahui luas permukaan dilakukan uji BET 5 titik dan didapatkan nilai sebesar 72,609 m²/gram. Luas permukaan tersebut dapat dikatakan cukup besar bila dibandingkan dengan hasil sintesis pada suasana asam yang berkisar pada 20 m²/gram. Hal tersebut dapat terjadi kemungkinan disebabkan oleh

morfologi hasil sintesis basa yang berbentuk bulat dibandingkan hasil sintesis asam yang berbentuk tabung (*rod*).

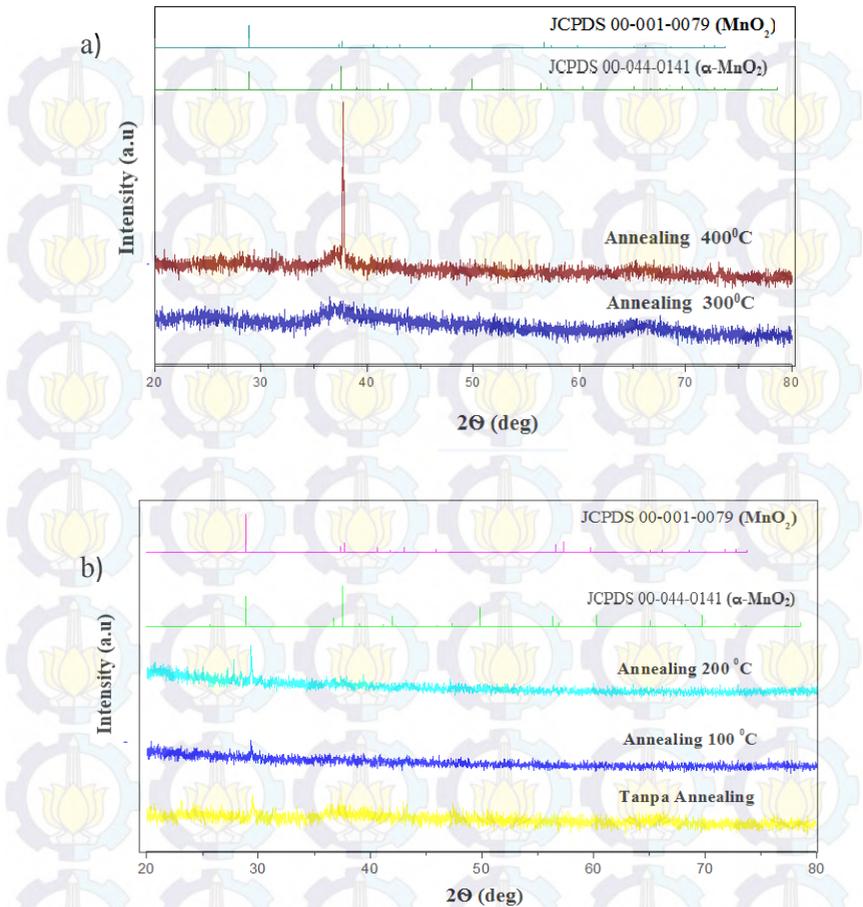


Gambar IV.4 Distribusi ukuran partikel MnO_2 hasil sintesis dengan metode elektrokimia dalam suasana basa

IV.2 Pengaruh Annealing terhadap Karakteristik Kristal

1. Bentuk Kristal

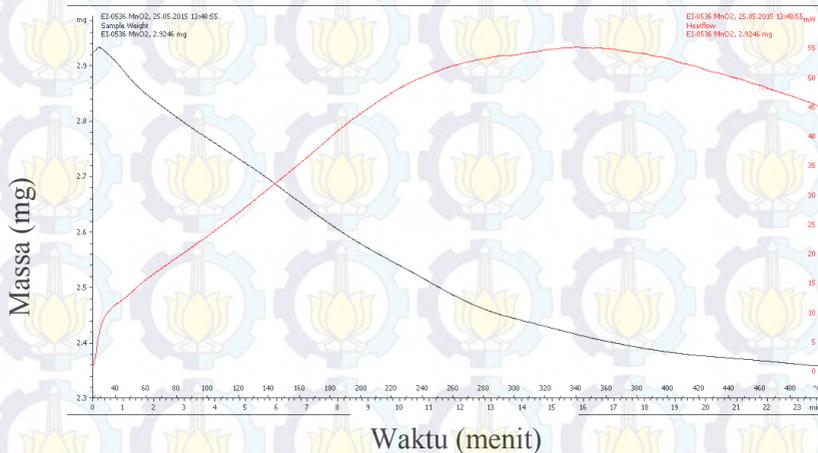
Untuk mengetahui jenis kristal, dilakukan pengujian dengan menggunakan XRD dengan hasil tampak seperti gambar IV.5. Uji dilakukan dengan besar sudut antara $20\text{-}80^\circ$ dimana rentang sudut tersebut merupakan daerah munculnya *puncak* (*puncak*) MnO_2 . Diketahui pada grafik hasil analisa MnO_2 non-annealing dan hasil annealing 100°C hingga annealing 200°C menunjukkan puncak-puncak pada sudut $28,7^\circ$, $37,4^\circ$ dan $56,8^\circ$ dimana ketiganya berkesesuaian dengan standar JCPDS 01-050-0866 (MnO_2). Sedangkan pada MnO_2 dengan variabel annealing 300°C dan 400°C menunjukkan adanya puncak-puncak pada sudut $36,7^\circ$, $37,5^\circ$ dan $65,2^\circ$ yang berkesesuaian dengan standar JCPDS 00-044-0141 ($\alpha\text{-MnO}_2$).



Gambar IV.5 Grafik hasil analisa XRD : A) Variabel annealing 300°C dan 400°C; B) Variabel non annealing, annealing 100°C, dan annealing 200°C

Perubahan karakter puncak hasil uji XRD pada peningkatan variabel annealing tidak disebabkan karena adanya reaksi, melainkan hanya karena perubahan bentuk kristal MnO₂. Hal tersebut dibuktikan dengan tidak munculnya puncak lain

yang menandakan adanya materi baru serta dikuatkan dengan hasil uji *Thermogravimetric Analysis (TGA)*. Seperti yang ditunjukkan pada gambar IV.6 Dari uji tersebut tidak didapati adanya puncak yang menandakan tidak adanya reaksi yang terjadi pada rentang suhu 0-500°C. Hal tersebut mendukung hasil uji XRD.



Gambar IV.6 Grafik hasil uji thermogravimetry analysis

2. Ukuran Kristal

Untuk mengamati ukuran kristal MnO_2 hasil penelitian, dapat dianalisa melalui hasil uji XRD. Secara umum, sudut puncak yang sempit dan tajam menunjukkan kristalinitas yang baik serta ukuran partikel yang besar, sedangkan puncak yang melebar dengan intensitas rendah menunjukkan sifat kristal yang lebih rendah. Perhitungan untuk menentukan ukuran kristal menggunakan persamaan 4.2.

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad 4.2$$

Dimana λ adalah panjang gelombang sebesar 1,54 Å dan $\beta_{1/2}$ adalah setengah dari nilai *Full Width at Half Maximum (FWHM)*. Hasil perhitungan ukuran kristal disajikan pada tabel IV.1, dimana ukuran kristal terkecil didapatkan pada variabel non-annealing dan meningkat hingga variabel annealing 200°C. Hal itu terjadi karena pada puncak dengan sudut 2θ yang sama, dalam perhitungan ini 28,7° menunjukkan nilai FWHM yang kian mengecil dari variabel non-annealing ke variabel dengan annealing 200°C.

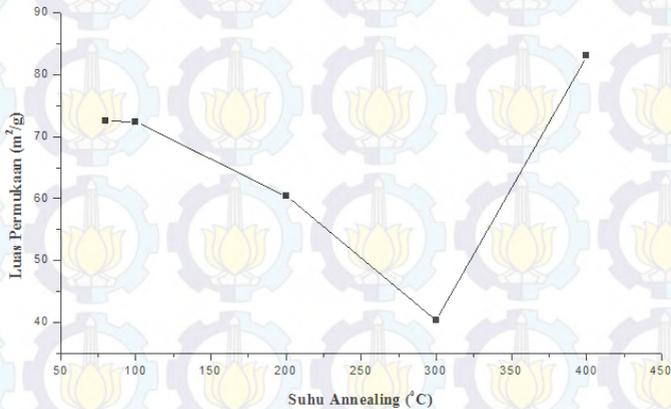
Tabel IV.1 Ukuran kristal MnO₂ berbagai variabel temperatur annealing

Variabel	FWHM (2 θ)	Ukuran Kristalit (nm)
non-annealing	0,1004	171,67
annealing 100°C	0,0902	174,03
annealing 200°C	0,0502	341,88

3. Luas Permukaan

Estimasi luas permukaan kristal dilakukan dengan melakukan uji *Brunauer-Emmet-Teller (BET)*. Hasil analisa pada gambar IV.7 menunjukkan adanya penurunan luas permukaan pada variabel non-annealing hingga pada variabel 300°C. Namun, luas permukaan meningkat dari variabel 300°C ke 400°C. Seperti telah dibahas, mulai pada suhu 300°C kristal MnO₂ dimungkinkan berubah menjadi α -MnO₂. Luas permukaan terbesar didapatkan pada variabel non-annealing (80°C) yakni sebesar 72,609 m²/gram dan variabel dengan temperatur annealing sebesar 400°C yakni sebesar 83,3 m²/gram. Luas permukaan dari variabel non-annealing menurun hingga variabel dengan annealing 300°C. Penurunan luas permukaan seiring dengan kenaikan ukuran kristalit. Sedangkan, kenaikan terjadi

dari variabel annealing 300°C menuju variabel dengan annealing 400°C. Hal tersebut dimungkinkan terjadi karena adanya perubahan bentuk kristal dari MnO₂ menjadi α -MnO₂ yang memiliki struktur kristal berbeda.



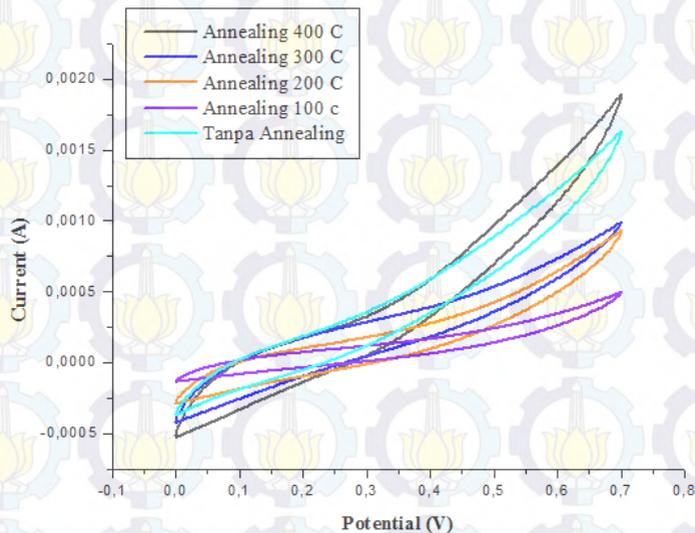
Gambar IV.7 Grafik perubahan luas permukaan

IV.3 Pengaruh Annealing terhadap Karakteristik Elektrokimia

Salah satu aplikasi MnO₂ yang akan diuji pada penelitian ini adalah kemampuannya dalam menjadi material superkapasitor. Uji *Cyclic Voltametry (CV)* dilakukan untuk mendapatkan pola charge-discharge dan nilai kapasitansinya sebagai parameter kemampuan elektrokimianya.

Pada penelitian ini, variasi dilakukan pada temperatur proses annealing. Proses annealing dilakukan tanpa oksigen dengan variasi temperatur 100-400°C. Sebelum dilakukan uji elektrokimia dengan *Cyclic Voltametry (CV)*, terlebih dahulu dibuat komposit dengan perbandingan massa MnO₂:sukrosa sebesar 1:2. Pengkompositan dilakukan pada suhu 500°C selama 4 jam untuk mendapatkan komposit MnO₂/C. Semua pengujian dengan CV dilakukan dalam *three electrode split cell* dengan

karbon dari baterai komersial sebagai *counter electrode* sehingga didapatkan grafik pada gambar IV.8.

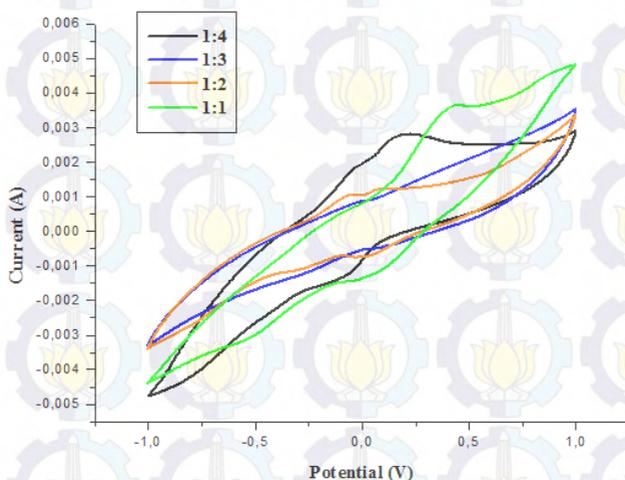


Gambar IV.8 Grafik hasil uji CV dengan variasi temperatur annealing

Uji elektrokimia dilakukan pada rentang potensial 0-0,7 Volt/detik. Sampel hasil annealing 100°C hingga 400°C menunjukkan kenaikan pada puncak arus yang dihasilkan. Sedangkan sampel non-annealing bersaing dengan variasi annealing 400°C. Luas area terbesar juga didapat pada temperatur annealing 100°C dan 400°C.

Uji karakteristik elektrokimia juga dilakukan dengan variasi komposisi MnO_2/C . Karbon yang digunakan dalam percobaan ini didapatkan dari senyawa organik sukrosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Percobaan memiliki rentang variasi perbandingan MnO_2 :Sukrosa dari 1:1, 1:2, 1:3, dan 1:4. Selanjutnya, komposit dibuat dari keempat variabel dengan perbandingan komposisi yang berbeda tersebut. Pengkompositan dilakukan untuk saling

menutupi sifat konduktifitas MnO_2 yang kecil dan kapasitansi karbon yang kecil yang pada akhirnya memunculkan perpaduan yang baik. Perlakuan komposit juga diharapkan dapat menambah luas permukaan sehingga mampu meningkatkan kapasitansi material tersebut. Variasi dalam penelitian ini dilakukan untuk mendapatkan komposisi MnO_2 dan karbon yang paling optimal. Dari hasil uji Cyclic Voltametry dengan variasi komposisi MnO_2 ditunjukkan pada gambar IV.9 dengan rentang potensial terpakai -1 V hingga 1 V.



Gambar IV.9 Grafik hasil uji CV dengan variasi komposisi MnO_2 :Sukrosa

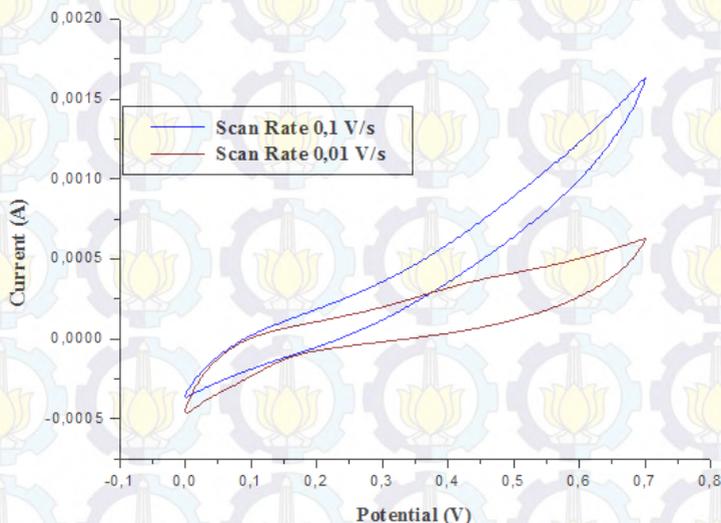
Dari hasil uji dengan variasi komposisi didapatkan luas area terbesar pada variabel 1:1 diikuti oleh 1:4. Pada variabel 1:2 dan 1:3 didapatkan grafik yang hampir berhimpit dengan luas area yang hampir sama besar.

Pada percobaan selanjutnya dilakukan variasi *scan rate* pada MnO_2 annealing dan non-annealing. Percobaan dilakukan pada scan rate 0,1 dan 0,01 Volt/s. Variasi scan rate dilakukan untuk menguji dan mendapatkan rentang potensial terbaik untuk

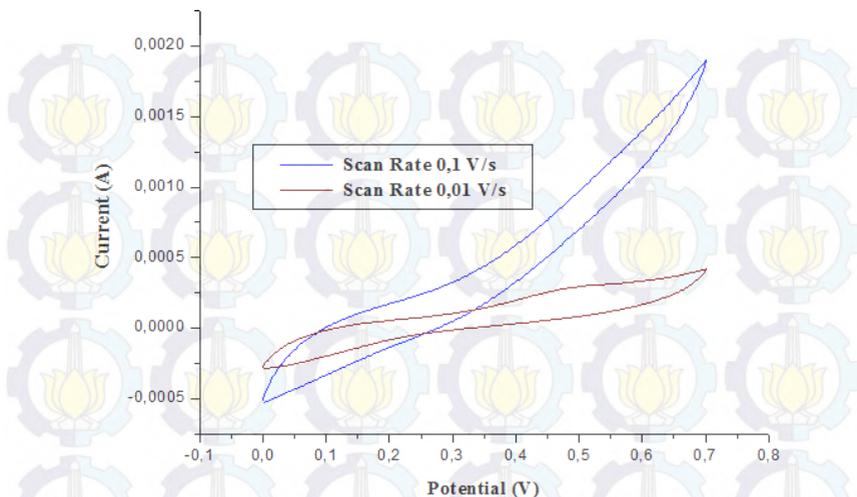
penggunaan material ini sebagai superkapasitor nantinya. Grafik hasil analisa ditunjukkan pada gambar IV.10 dan IV.11. Pada uji dengan scan rate lebih besar menunjukkan kenaikan arus yang besar pula. Hal tersebut terjadi baik pada variabel annealing maupun tanpa annealing. Selanjutnya dari data hasil uji CV, dilakukan perhitungan untuk mendapatkan nilai kapasitansi dari berbagai variasi kondisi. Perhitungan dilakukan dengan menggunakan persamaan 4.3.

$$C = \frac{\int I \cdot dV}{2wsR}$$

Dimana C adalah nilai spesifik kapasitansi (F/g). Dari hasil perhitungan didapatkan nilai kapasitansi dari semua variasi yang diberikan pada tabel IV.2.



Gambar IV.10 Grafik hasil uji CV MnO_2 non-annealing dengan variasi scan rate



Gambar IV.11 Grafik hasil uji CV MnO_2 hasil annealing dengan variasi scan rate

Pada analisa dengan variasi temperatur annealing didapatkan kapasitas terbesar pada variasi non-annealing sebesar 1,33 F/g diikuti variabel dengan temperatur annealing 400°C sebesar 1,25 F/g. Hal tersebut dapat dipahami mengingat luas permukaan paling besar dan ukuran kristalit yang terkecil pada penelitian ini. Semakin besar luas permukaan dan kecil ukuran partikel maka semakin besar energi listrik yang dapat disimpan. Pada variasi komposisi MnO_2 , didapatkan nilai kapasitansi terbesar pada variabel 1:4 yakni sebesar 12,35 F/g, diikuti dengan variabel 1:1 dengan besar kapasitansi 11,09 F/g. Dapat dikatakan bahwa perbandingan komposisi tersebut merupakan perbandingan paling optimal dalam penelitian ini untuk mendapatkan komposit MnO_2/C . Pada uji dengan variasi scan rate, didapatkan kapasitansi lebih besar pada scan rate lebih kecil. Hal tersebut terjadi baik pada variabel annealing maupun non-annealing.

Tabel IV.2 Perbandingan nilai kapasitansi dengan berbagai

Variabel Annealing (Celsius)	Kapasitansi (F/gr)	Perbandingan (MnO ₂ :sukrosa)	Kapasitansi (F/gr)	Variabel	Kapasitansi (F/g)	
					Scan Rate 0,1 V/s	Scan Rate 0,01 V/s
non-annealing	1,33	1:1	11,09	non-annealing	1,33	18,4
100	0,47	1:2	7,79			
200	0,94	1:3	9,75	annealing (400)	1,25	12,69
300	0,86	1:4	12,35			
400	1,25					



Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR PUSTAKA

- Shen C, Wang X, Siwei L, Wang J, Zhang W, Feiyu K. 2013. *A high- energy-density micro supercapacitor of asymmetric MnO₂-carbon configuration by using micro-fabrication technologies*. Journal of power sources vol 234, 302-309
- Cao J, Mao Q, Shi L, Qian Y. 2011. *Fabrication of g-MnO₂/ α -MnO₂ hollow core/ shell structures and their application to water treatment*. Journal of material chemistry. vol 40: 1697-1721
- Conway. 1999. *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamental and Technological Applications*. Kluwer, New York
- Devaraj S, Munichandraiah N. 2007. *Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties*. Journal of Physical Chemistry. C 112, 4406-4417.
- Fajaroh F, Setyawan H, Widiyastuti W, Winardi S. 2012. *Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Surfactant-free Electrochemical Method in an Aqueous System*. Advanced Powder Technology. Vol 23, pp 328-333
- Lili F, Zhewen X, Hongbo Z. 2014. *MnO₂ prepared by hydrothermal method and electrochemical performance as anode for lithium-ion battery*. Nanoscale Research Letters 9/290 1
- Lu, W., Hartman, R. 2011. *Nanocomposites Electrode for High-Performance Supercapacitor*. Journal of Physical Chemistry Letters 43, 655
- Miller, J.R., Burke, A.F. 2008. *Electrochemical capacitor: challenges and opportunities for real world applications*. Electrochem. Soc. Interf. 17(1), 53-57
- Pang S, Chin S, Ling C. 2011. *Controlled Synthesis of Manganese Dioxide Nanostructures via a Facile*

Hydrothermal Route. Journal of Nanomaterials, Vol 2012, Article ID 607870, 7

Yaohui W, Liu Hao, Xueliang Sun, 2009. *Manganese dioxide-carbon Nanotube Nanocomposites for Electrodes of Electrochemical Supercapacitors*. Scripta Materiala 6.1 1079-1082.

Xing L, Cui C, Ma C, Xue X. 2011. *Facile synthesis of α -MnO₂/graphene nanocomposites and their high performance as lithium-ion battery anode*. Material letter. Vol 65. 2011. pp 2104-2106

Xu M, Kong L, Zhou W, Li H. 2007. *Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of γ -MnO₂ hollow spheres and hollow urchins*. Journal of Physical Chemistry C .1111:19141-19147

Yu P, Zhang X, Wang D, Wang L, Ma Y. 2009. *Shape-controlled synthesis of 3d hierarchical MnO₂ nanostructures for electrochemical supercapacitor*. Cryst Growth Des, 9:528-533

Zhang W, Zeng C, Kong M, Pan Y, Zang Y, Yang Z. 2012. *Water-evaporation-induced self-assembly of α -MnO₂ hierarchical hollow nanosphere and their application in ammonia gas sensing*. Sens Actuators B. 162:292-299

BAB V

KESIMPULAN

Dari penelitian ini didapatkan kesimpulan sebagai berikut :

1. Telah dipelajari karakteristik MnO_2 hasil sintesis dengan metode elektrolisis pada suasana basa dan didapatkan hasil berupa MnO_2 dengan bentuk bulat dan rentang ukuran rata-rata partikel 534,83 nm dan ukuran kristal sebesar 171,67 nm.
2. Annealing berpengaruh pada perubahan ukuran kristal. Ukuran kristal membesar seiring bertambahnya suhu annealing, menyebabkan luas permukaan berkurang.
3. Uji performansi MnO_2 dalam aplikasinya sebagai superkapasitor telah dilakukan dan diperoleh kapasitansi terbesar didapatkan pada perlakuan tanpa annealing dengan 1,33 F/g, diikuti oleh perlakuan annealing 400°C dengan 1,25 F/g. Kapasitansi terbesar pada variasi komposisi didapatkan pada perbandingan MnO_2 : sukrosa sebesar 1:4 dengan besar kapasitansi 12,35 F/g.



Halaman ini sengaja dikosongkan

APPENDIKS

1. Perhitungan Kapasitansi Spesifik

Dengan meninjau grafik yang dihasilkan dari metode CV dapat dihitung kapasitansi spesifik superkapasitor dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$C = \frac{\int i dV}{2 ws R}$$

Keterangan :

C : kapasitansi spesifik (F/g)

i : rata-rata arus katodik (mA)

V : potensial terpakai (V)

s : scan rate (V/s)

w : total massa elektroda (termasuk elektroda positif dan negatif) (g)

R : $V_{\max} - V_{\min}$

2. Perhitungan Indeks Kristalinitas

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

Dimana :

λ : panjang gelombang sebesar (\AA)

$\beta_{1/2}$: *Full Width at Half Maximum (FWHM)* (2θ)

θ : Sudut *Bragg*

BIOGRAFI PENULIS



REKA ERDANTO dilahirkan di Malang, Jawa Timur pada tanggal 6 Juli 1993. Penulis merupakan anak sulung dari 2 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SDN Lowokwaru III, SMPN 4 Malang, kemudian melanjutkan studi ke SMAN 3 Malang. Pada tahun 2011, penulis menempuh pendidikan S1 di Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri

Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Penulis Melakukan kerja prakteknya di PT PETROKIMIA Gresik, Jawa Timur. Pada tahun terakhir perkuliahan penulis telah menyelesaikan tugas pra-desain Pabrik Polipropilena dan melakukan riset tugas akhirnya dengan judul “Pengaruh *Annealing* Terhadap Kristalinitas MnO_2 Hasil Sintesis Dengan Metode Elektrokimia” di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng. dan Ir. Minta Yuwana, M.S.

E-mail : reka11@mhs.chem-eng.its.ac.id

BIOGRAFI PENULIS



MOH. CHAFID MA'RUF dilahirkan di Surabaya, pada tanggal 17 Maret 1993. Penulis merupakan anak sulung dari 4 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SDN Pacarkembang VII/621, SMPN 3 Surabaya, kemudian melanjutkan studi ke SMAN 2 Surabaya. Pada tahun 2011 penulis mulai menempuh pendidikan S1 di Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Pada tahun 2014 penulis berkesempatan melakukan kerja praktek di PT. Badak NGL, Bontang, Kalimantan Timur. Pada tahun terakhir perkuliahan penulis telah menyelesaikan tugas pra-desain Pabrik Polipolilena dan melakukan riset tugas akhirnya dengan judul "Pengaruh *Annealing* terhadap Kristalinitas MnO₂ Hasil Sintesis dengan Metode Elektrokimia" di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng dan Ir. Minta Yuwana, MS.

E-mail : moh.chafid11@mhs.chem-eng.its.ac.id

PENGARUH *ANNEALING* TERHADAP KRISTALINITAS MnO_2 HASIL SINTESIS DENGAN METODE ELEKTROKIMIA

Penulis : Reka Erdanto (2311 100 075)
Moh. Chafid Ma'ruf (2311 100 124)
Jurusan : Teknik Kimia FTI-ITS
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng
Ir. Minta Yuwana, M.S.

ABSTRAK

Partikel MnO_2 dengan ukuran nano disintesis untuk meningkatkan kapasitas penyimpanan dan konduktivitas material tersebut. Salah satu caranya adalah dengan menggunakan metode elektrolisis pada suasana basa. Perbaikan kristalinitas dilakukan dengan proses lanjutan: *annealing*. Sintesa MnO_2 dilakukan dengan metode elektrokimia pada suhu ruang selama 4 jam menggunakan elektroda karbon dan larutan elektrolit berupa potassium permanganate (KMnO_4) dan potassium hidroksida (KOH) dengan dilakukan pengadukan. Percobaan ini dilakukan pada pH larutan 9 dan pada tegangan 2 V. Untuk memisahkan partikel yang terbentuk dari impurities dilakukan pengendapan dengan menggunakan centrifuge kemudian partikel dicuci sampai bersih dari impurities menggunakan aquadest. Endapan partikel yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam oven. Selanjutnya, pada kristal MnO_2 yang terbentuk dilakukan proses *annealing* dengan variasi suhu 100-400 °C selama 4 jam. Didapatkan MnO_2 hasil sintesis berbentuk bulat dengan ukuran partikel rata-rata sebesar 534,83 nm dan luas permukaan sebesar 72,609 m^2/g . Ukuran kristal terkecil didapatkan pada variabel non sebesar 171,67 nm. Didapatkan kenaikan ukuran kristalit dan penurunan

luas permukaan seiring naiknya suhu annealing. Kapasitansi terbesar didapatkan pada variabel tanpa annealing sebesar 1,33 F/g. Komposisi MnO_2 : sukrosa terbaik didapatkan pada 1:4 dengan besar kapasitansi sebesar 12,35 F/g.

Kata Kunci: MnO_2 ; Elektrokimia; Superkapasitor; Annealing

EFFECT OF ANNEALING ON CRYSTALLINITY OF ELECTROCHEMICAL METHOD BASED-MnO₂

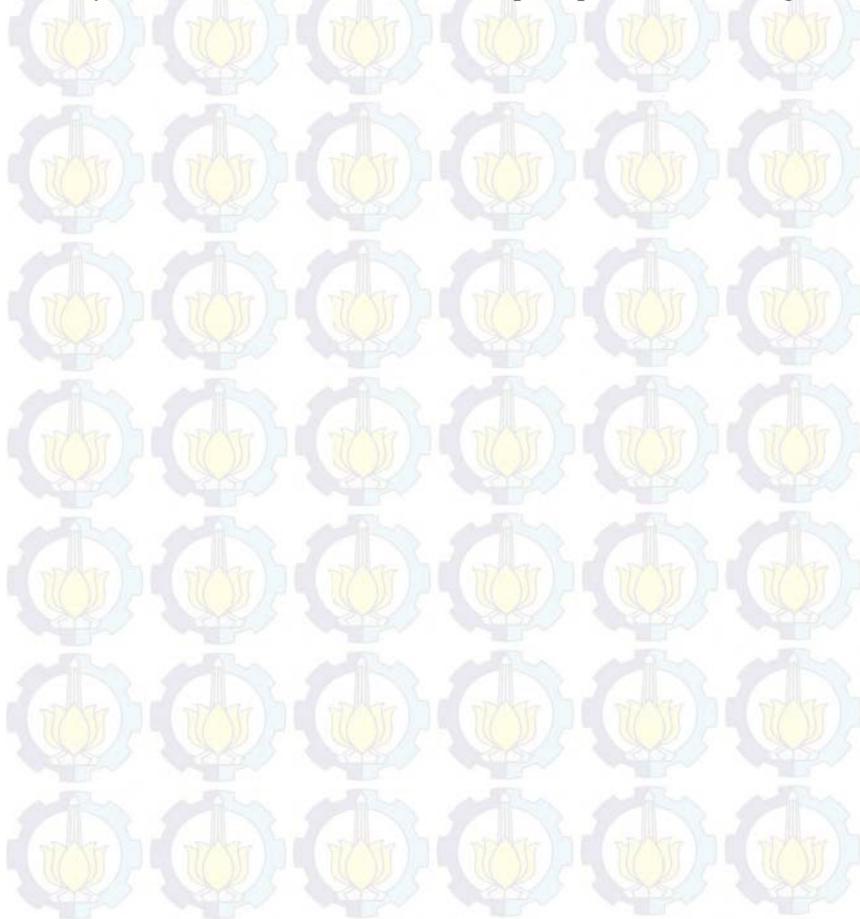
Authors : Reka Erdanto (2311 100 075)
Moh. Chafid Ma'ruf (2311 100 124)
Department : Teknik Kimia FTI-ITS
Advisors : Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng
Ir. Minta Yuwana, M.S.

ABSTRACT

Nanostructure particles MnO₂ are synthesized to improve their storage capacity and conductivity materials. One of several methods to synthesize MnO₂ is by using electrolysis reaction in an alkaline condition. A further process to improve the crystallinity was undergone. Annealing process was chosen to develop a good crystallinity nanoparticle. Synthesis of MnO₂ is prepared by electrochemical method in the room temperature for 4 hours using carbon as electrodes and potassium permanganate (KMnO₄) and potassium hydroxide (KOH) as electrolyte solutions and stirred. This experiments are conducted with pH of 9 and voltage of 2 V. Then, MnO₂ are separated from their solution using centrifuge while are rinsed using distilled water until it turns into a clear solution. The cleaned particles are dried at 100°C in the oven for 24 hours. Then, the synthesized MnO₂ crystal is annealed in a tube furnace. The annealing process is carried out in different temperature as a variable, ranging from 100-400°C for 4 hours. MnO₂ crystal was obtained from this experiment with the mean particle size of 534,83 nm, and round shape with the surface area of 72,609 m²/g. The smallest crystallite size was obtained from the non-annealed variable with 171,67 nm. Experiment shows

that the more annealing temperature was raised, the narrower surface area and the greater crystallite size were obtained. Non-annealed MnO₂ gave the highest specific capacitance with 1,33 F/g followed by the 400⁰C-annealed MnO₂ with 1,25 F/g. The best composition of MnO₂ : Sucrose was 1:4 with 12,35 F/g.

Keywords: MnO₂; Electrochemical; Supercapacitor, Annealing



KATA PENGANTAR

Puji syukur ke hadirat Tuhan Yang Maha Esa yang telah memberikan berkat dan rahmat-Nya sehingga kami dapat menyelesaikan proposal skripsi yang berjudul **“PENGARUH ANNEALING TERHADAP KRISTALINITAS MnO₂ HASIL SINTESIS DENGAN METODE ELEKTROKIMIA”** tepat pada waktunya.

Selama penyusunan laporan ini, kami banyak sekali mendapat semangat, bimbingan, serta bantuan dari banyak pihak. Untuk itu kami mengucapkan banyak terimakasih kepada:

1. Orangtua serta saudara-saudara yang kami kasihi.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng selaku pembimbing dan Kepala Laboratorium Elektrokimia dan Korosi dan Bapak Ir. Minta Yuwana, M.S. sebagai pembimbing kami.
3. Bapak Prof. Dr. Tri Widjaja, M.Eng., selaku kepala Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS beserta seluruh dosen dan karyawan.
4. Bapak Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng., Bapak Dr. Kusdianto, S.T., M.Sc.Eng dan Ibu Ni Made Intan Putri Suari, S.T, M.T selaku penguji.
5. Teman-teman dari Laboratorium Elektrokimia dan Korosi, baik dari bapak dan ibu mahasiswa S2 dan S3, serta teman-teman angkatan 2011.

Kami menyadari bahwa penulisan laporan ini masih banyak kekurangan dan jauh dari sempurna, oleh karena itu kami sangat mengharapkan saran yang membangun demi kesempurnaan laporan ini.

Surabaya, Juli 2015

Penyusun



Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
LEMBAR PENGESAHAN	
ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR GAMBAR	ix
BAB I PENDAHULUAN	1
I.1 Latar Belakang.....	1
I.2 Rumusan Masalah.....	3
I.3 Tujuan Penelitian.....	3
I.4 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	4
II.1 Karakteristik MnO ₂	4
II.2 Superkapasitor.....	5
II.3 Sintesis MnO ₂ dengan Metode Elektrokimia.....	8
II.4 Voltametri Siklik.....	9
II.5 Hasil Penelitian Terdahulu.....	11
BAB III METODOLOGI PERCOBAAN	13
III.1 Garis Besar Penelitian.....	13
III.2 Bahan Penelitian.....	13
III.3 Peralatan Penelitian.....	13
III.4 Prosedur Penelitian.....	15
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	19
IV.1 Garis Karakteristik MnO ₂ Hasil Sintesis Suasana Basa.....	20
IV.2 Pengaruh <i>Annealing</i> Terhadap karakteristik Kristal.....	24
IV.3 Pengaruh <i>Annealing</i> Terhadap Karakteristik Elektrokimia.....	28

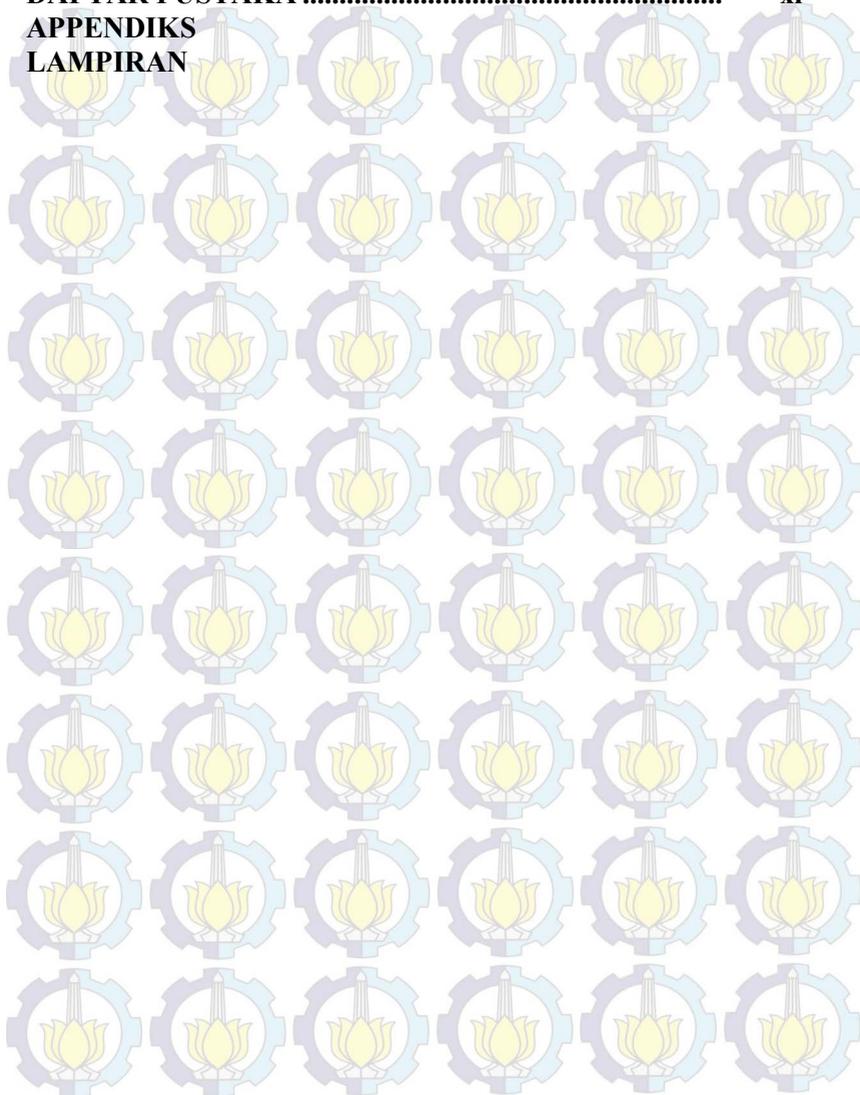
BAB V KESIMPULAN.....

34

DAFTAR PUSTAKA

xi

**APPENDIKS
LAMPIRAN**



DAFTAR TABEL

Tabel II.1	Beberapa Nilai Potensial Reduksi Terhadap Elektroda Pembanding Ag/AgCL dan terhadap elektroda pembanding NHE.....	11
Tabel II.2	Perkembangan Sintesis MnO ₂	11
Tabel IV.1	Ukuran Kristal MnO ₂ Berbagai Variabel Temperatur <i>Annealing</i>	27
Tabel IV.2	Perbandingan Nilai Kapasitansi dengan Berbagai variasi	33

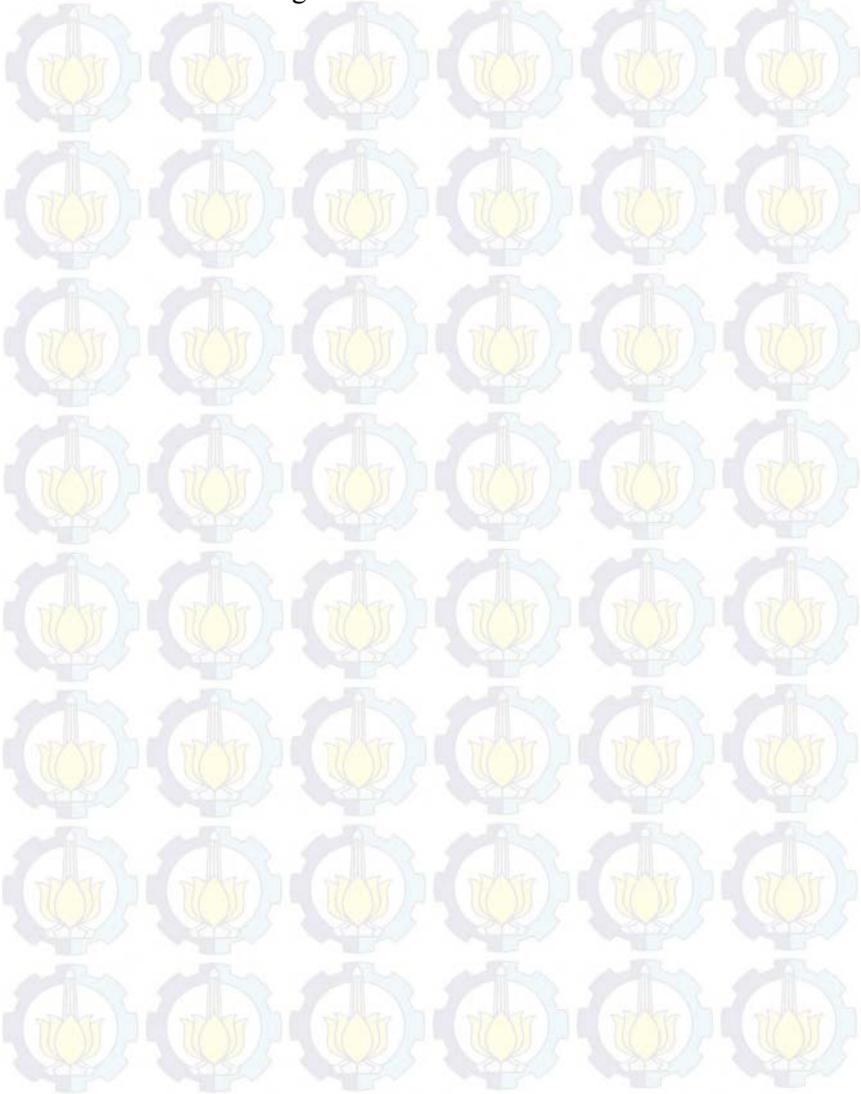


Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Jenis – jenis Kapasitor	6
Gambar II.2	Ragone Plot.....	7
Gambar II.3	Contoh voltammogram voltametri siklik dengan sistem reversibel.....	10
Gambar III.1	Skema Pembuatan MnO ₂ dengan Metode Elektrolisis	14
Gambar III.3	Skema Alat <i>Tube Furnace</i>	15
Gambar III.3	Pembuatan superkapasitor pada <i>three electrode split cell</i>	18
Gambar IV.1	Grafik <i>cyclic voltammogram</i> pada sistem reaktor MnO ₂	21
Gambar IV.2	Grafik XRD kristal MnO ₂ hasil Sintesis dengan metode elektrokimia pada suasana basa	22
Gambar IV.3	Morfologi MnO ₂ Fasil sintesis dengan metode elektrokimia dalam suasana basa ...	23
Gambar IV.4	Distribusi ukuran partikel MnO ₂ hasil sintesis dengan metode elektrokimia dalam suasana basa	24
Gambar IV.5	Grafik hasil analisa XRD : a) Variabel <i>Annealing</i> 300 C dan 400 C; b) Variabel <i>non-Annealing</i> , <i>Annealing</i> 100 C, dan <i>Annealing</i> 200 C	25
Gambar IV.6	Grafik Hasil Uji <i>Thermogravimetry Analysis</i>	26
Gambar IV.7	Grafik Perubahan Luas Permukaan	28
Gambar IV.8	Grafik Hasil Uji CV dengan variasi temperatur <i>Annealing</i>	29
Gambar IV.9	Grafik Hasil Uji CV dengan variasi komposisi MnO ₂ : Sukrosa	30
Gambar IV.10	Grafik Hasil Uji CV MnO ₂ <i>non-Annealing</i> dengan variasi <i>scan rate</i>	31

Gambar IV.11 Grafik Hasil Uji CV MnO_2 hasil *Annealing* dengan variasi *scan rate* 32



BIOGRAFI PENULIS



REKA ERDANTO dilahirkan di Malang, Jawa Timur pada tanggal 6 Malang 1993. Penulis merupakan anak sulung dari 2 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SDN Lowokwaru III, SMPN 4 Malang, kemudian melanjutkan studi ke SMAN 3 Malang. Pada tahun 2011, penulis menempuh pendidikan S1 di Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Penulis Melakukan kerja prakteknya di PT PETROKIMIA Gresik. Pada tahun terakhir perkuliahan penulis telah menyelesaikan tugas pradesain Pabrik Polipopilena dan melakukan riset tugas akhirnya dengan judul “Pengaruh *Annealing* Terhadap Kristalinitas MnO_2 Hasil Sintesis Dengan Metode Elektrokimia” di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dibawah bimbingan Ir. Minta Yuwana, MS dan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.

E-mail : reka11@mhs.chem-eng.its.ac.id

BIOGRAFI PENULIS



MOH. CHAFID MA'RUF dilahirkan di Surabaya, pada tanggal 17 Maret 1993. Penulis merupakan anak sulung dari 4 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SDN Pacarkembang VII/621, SMPN 3 Surabaya, kemudian melanjutkan studi ke SMAN 2 Surabaya. Pada tahun 2011 penulis mulai menempuh pendidikan S1 di Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut

Teknologi Sepuluh Nopember. Pada tahun 2014 penulis berkesempatan melakukan kerja praktek di PT. Badak NGL, Bontang, Kalimantan Timur. Pada tahun terakhir perkuliahan penulis telah menyelesaikan tugas pra-desain Pabrik Polipolipilena dan melakukan riset tugas akhirnya dengan judul "Pengaruh *Annealing* terhadap Kristalinitas MnO₂ Hasil Sintesis dengan Metode Elektrokimia" di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng dan Ir. Minta Yuwana, MS.

E-mail : moh.chafid11@mhs.chem-eng.its.ac.id

BAB I PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Dewasa ini permasalahan akan penyimpanan energi mulai terjawab dengan adanya superkapasitor. Superkapasitor adalah sistem penyimpan energi yang dapat menyediakan energi dalam jumlah dan densitas yang lebih besar daripada kapasitor dielektrik (Wang et al., 2009). Dari berbagai material yang dapat digunakan sebagai elektroda dalam sistem tersebut, mangan oksida (MnO_2) hadir sebagai salah satu material yang menarik untuk diteliti. MnO_2 dianggap sebagai material elektroda yang sangat menjanjikan sebagai superkapasitor elektrokimia (SE) karena harganya yang murah dan kinerja kapasitifnya yang tinggi dalam larutan elektrolit. Penggunaan MnO_2 sebagai elektroda kapasitor dipengaruhi oleh luas bidang kontak dan konduktifitas elektronik dan ioniknya. Semakin besar nilai kedua variabel tersebut, maka semakin baik pula kapasitor tersebut. Sehingga, banyak penelitian diarahkan untuk mensintesis nanopartikel MnO_2 (Wang et al., 2009).

Sintesis MnO_2 didapat dari bahan baku utama berupa $KMnO_4$ yang terbukti dapat dilakukan dengan beberapa metode, salah satunya adalah metode elektrolisis. Pembuatan nanopartikel dengan metode elektrolisa telah berhasil dilakukan dalam mensintesis nanopartikel magnetite dengan menggunakan metode elektrolisa, dimana produk nanopartikel magnetite yang terbentuk hampir berbentuk bola dengan range ukuran antara 10-30 nm (Fajaroh et al., 2011). Namun, kemurnian produk akhir sangat dipengaruhi kondisi sintesis, yaitu konsentrasi larutan dan rapat arus yang diberikan. Dengan menggunakan metode ini, ukuran partikel dapat dikontrol dengan mudah dengan cara mengatur rapat arus yang dialirkan dan potensial selama proses elektrolisa..

Selanjutnya berbagai penelitian berkaitan dengan sintesa MnO_2 dengan elektrolisa dilakukan dengan

memvariasikan variabel-variabel percobaan seperti pH dan potensial terpasang. Chrysty dan Prasetyo (2014) telah berhasil mensintesis MnO_2 dari KMnO_4 dengan metode elektrolisis pada suasana asam. Hasil yang didapatkan sangat baik. Nanopartikel MnO_2 yang dihasilkan memiliki kemurnian yang tinggi dan kapasitansi spesifik yang baik untuk ukuran sebuah superkapasitor. Namun, sejumlah asam yang dibutuhkan untuk mensintesa MnO_2 tersebut dikhawatirkan berdampak korosif terhadap peralatan sintesa sehingga dirasa perlu dikembangkan pembuatan MnO_2 dalam suasana yang lebih tidak korosif. 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 yang mempengaruhi kemampuan penyimpanan energinya. Kedua penelitian diatas disertai penggunaan membran Nafion dalam percobaan elektrolisisnya.

Daya elektrokimia MnO_2 juga dipengaruhi oleh struktur fisiknya. Parameter fisik yang mempengaruhi diantaranya fase amorf/kristalinitas, serta porositasnya (Wang, 2009). Porositas dan luas permukaan yang lebih besar memungkinkan nanopartikel MnO_2 memiliki daya penyimpanan lebih baik (Devaraj,2008) . Beberapa proses dapat dilakukan untuk mengatur struktur kristal MnO_2 , diantaranya adalah proses *annealing*. Jovic et al (2009) telah berhasil membentuk *nanocrystalline* lithium ferrite pada temperatur annealing yang rendah (573 K). Begitu juga dengan Zhao et al (2008) yang berhasil mensintesis TiO_2 dan menganalisa perbedaan struktur dan daya impedansi elektrokimianya.

Oleh karena itu, perlu dikembangkan penelitian mengenai pengaruh temperatur *annealing* terhadap sifat fisik dan bentuk struktur kristal MnO_2 . Dengan metode ini, MnO_2 yang berhasil di sintesis akan dipanaskan hingga maksimal 2/3 dari titik lelehnya untuk selanjutnya membandingkan kemampuan elektrokimia masing-masing MnO_2 pada setiap variabel suhu

annealing. Selanjutnya akan dilakukan pengukuran kemampuan penyimpanan energi setiap MnO_2 untuk mengamati kemampuannya sebagai sebuah material elektroda superkapasitor.

I.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian diatas, maka pada penelitian ini masalah difokuskan pada pengaruh suhu *annealing* terhadap MnO_2 yang terbentuk melalui metode elektrolisis pada pH basa. Dimana suhu *annealing* akan divariasikan untuk mendapatkan berbagai bentuk kristal MnO_2 .

I.3 Tujuan Penelitian

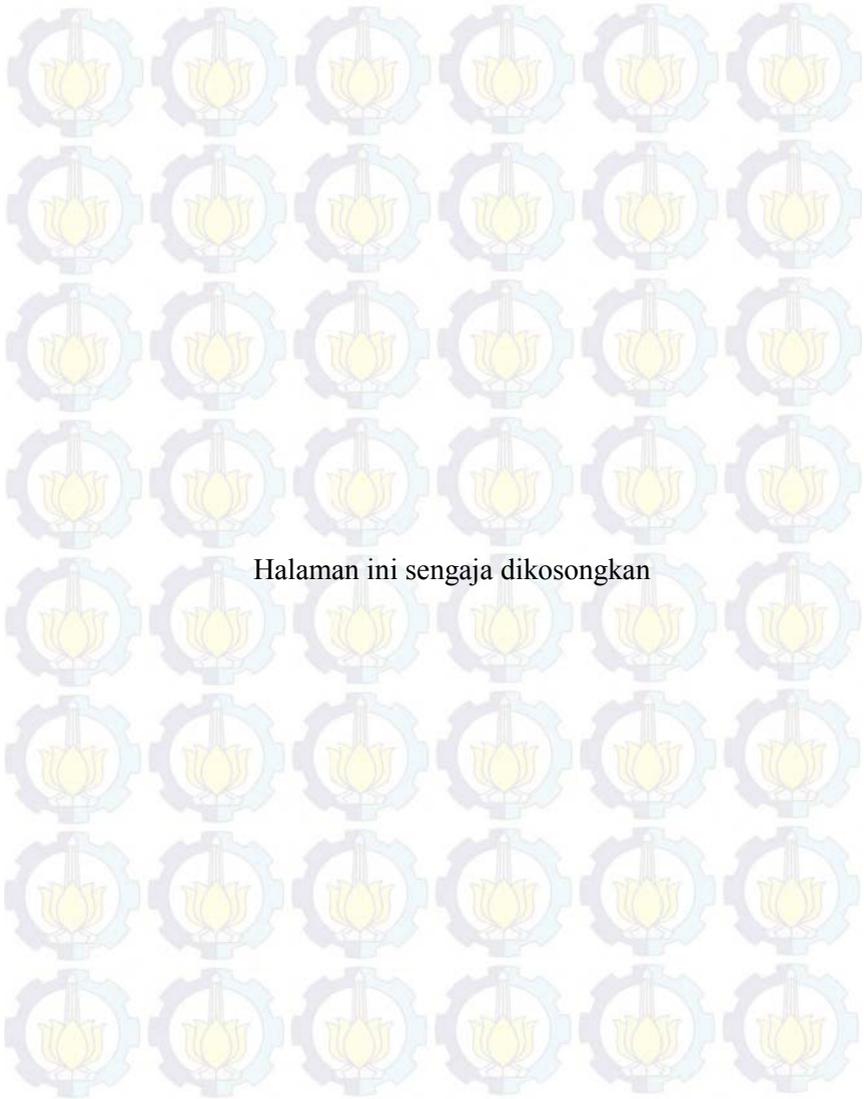
Tujuan dari penelitian ini, antara lain :

1. Mempelajari karakteristik MnO_2 yang terbentuk dari reaksi elektrolisis pada suasana basa dengan variasi suhu *annealing*.
2. Mengaplikasikan MnO_2 sebagai superkapasitor.

I.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini, antara lain :

1. Memberikan kontribusi untuk pembuatan nanopartikel MnO_2
2. Memberikan inspirasi pembuatan advanced material dari bahan yang murah.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Karakteristik MnO₂

Mangan (IV) oksida ialah senyawa anorganik dengan rumus MnO₂. Zat padat coklat atau kehitaman ini terjadi secara alami sebagai mineral *pyrolusite*, yang merupakan bijih utama. Sebagai salah satu metal oksida yang sangat penting kegunaannya, mangan oksida merupakan salah satu material inorganik yang sangat menarik karena property fisik dan kimianya dan kegunaannya dalam katalis, penukar ion, adsorpsi molekular, biosensor dan penyimpan energy(Qi et al.,1999).

MnO₂ adalah representasi terbaik dari kelas material yang mengandung banyak unsur kimia. MnO₂ sangat menarik karena ia memiliki banyak struktur kristal dan kaya akan ikatan kovalen Mn. Karena keberadaan spesies asing valensi rata-rata Mn pada MnO₂ umumnya berlokasi antara 3 dan 4. Sampai saat ini, berbagai macam bentuk dan struktur kristal MnO₂ seperti *nanosphere*, *nanorod*, *nanowire*, *nanoflower*, *nanotube*, *pillow-shape*, *urchin-like*, *hollow nanosphere*, *hollow nanocube*, *hollowcone* telah berhasil disintesa(Feng et al., 2014).

Kristal MnO₂ telah banyak digunakan untuk pengolahan air, sensor gas, superkapasitor elektrokimia dll. Sebagai contoh, *hollow spherical* dan *cubic* MnO₂ berukuran menunjukkan kemampuan yang baik untuk menghilangkan polutan organik pada air limbah(Feng et al., 2014). Cao dkk telah mensintesa *pillow-shaped* kristal MnO₂ yang dapat menghilangkan sekitar 85% kandungan Cd²⁺ pada air limbah. Zhang dkk telah mensintesa kristal MnO₂ berbentuk *hollow nanosphere* dan *nanowire* untuk sensor gas ammonia. Ma dkk mensintesa kristal MnO₂ *urchin-shaped* dan *clew-like-shaped* yang digunakan untuk superkapasitor elektrokimia. Mereka menemukan bahwa performa elektrokimia dipengaruhi oleh morfologi partikel, dan kristal MnO₂ *clew-like nanosphere* mempunyai kapasitansi yang lebih tinggi dan tahanan transfer yang rendah dikarena struktur

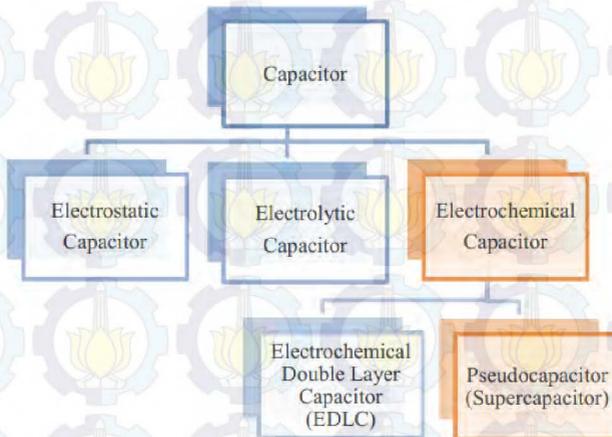
yang tidak rapat. Akan tetapi, aplikasi kristal MnO_2 sebagai anoda untuk baterai lithium-ion masih sedikit.

II.2 Superkapasitor

Superkapasitor merupakan perangkat penyimpanan energi yang sering digunakan untuk aplikasi yang melibatkan kebutuhan daya besar. Perkembangan superkapasitor telah menunjukkan kemajuan yang cepat berkaitan dengan pemanfaatannya. Superkapasitor dengan model electrochemical double layer (ECDL) telah dikembangkan untuk menyediakan sumber listrik pada berbagai aplikasi termasuk teknologi transportasi listrik (misalnya, kendaraan listrik hibrid, elektronik (misalnya laptop, ponsel, dan kamera video), dan perangkat militer/pertahanan (misalnya perangkat komunikasi, kendaraan udara tak berawak, probe pesawat ruang angkasa, dan sistem rudal). (Miller & Burke, 2008; Miller & Simon, 2008). Superkapasitor dapat menggantikan baterai berkaitan dengan sifatnya yang mampu bertahan lama meskipun diisi ulang berkali-kali serta mempunyai kemampuan mengisi ulang dengan cepat. Kebutuhan waktu yang singkat dalam pengisian ulang ini menyebabkan superkapasitor mempunyai potensi yang besar dibandingkan baterai. Hal ini disebabkan karena baterai harus mengubah energi listrik menjadi bentuk kimia agar energi ini dapat tersimpan (Lu, W. & Hartman, R., 2011). Kebutuhan penyimpan energi yang praktis, murah, ringan, aman dan tahan lama menyebabkan kebutuhan superkapasitor menjadi meningkat, sehingga perlu ditingkatkan siklus energinya maupun kemampuan rapat energinya.

Baterai mempunyai siklus hidup yang pendek dan rapat daya yang rendah (yaitu $<0,1 \text{ kW/kg}$). Rapat energi tinggi dalam baterai memungkinkan untuk penyimpanan energi selama periode waktu lebih lama, tetapi dalam pemakaian akan cepat habis. Sehingga hal ini sangat tidak menguntungkan untuk aplikasi di kendaraan berbahan bakar listrik. Rapat energi untuk baterai kering *non-rechargeable* misalnya berkisar 90-455

Wh/kg. Sedangkan baterai NiCd *rechargeable* dapat mencapai 1.000 siklus dalam seumur hidup, dengan rapat energi sekitar 225 Wh/kg. Kapasitor konvensional memiliki rapat daya lebih tinggi daripada baterai, mulai dari $1,0 \times 10^2$ sampai $2,7 \times 10^{10}$ kW/kg. Kapasitor konvensional juga mempunyai siklus hidup lebih dari 10.000 siklus. Namun, rapat energi yang kecil (yaitu $<0,05$ Wh/kg) dari kapasitor adalah kelemahan signifikan bagi banyak aplikasi yang memerlukan sejumlah besar energi penyimpanan. Jenis kapasitor dapat ditunjukkan pada gambar II.1

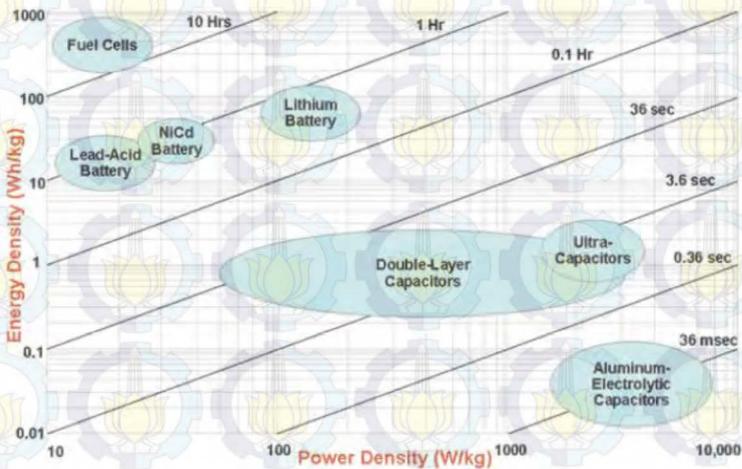


Gambar II.1 Jenis-Jenis Kapasitor

Superkapasitor terdiri dari bagian elektroda, separator, elektrolit dan pengumpul muatan (current collector). Unjuk kerja alat yang ditunjukkan oleh rapat daya maupun rapat energi yang besar bergantung pada sifat-sifat elektroda dan elektrolitnya. Pemanfaatan karbon sebagai material elektroda pada sistem EDLC telah dikembangkan, antara lain memanfaatkan material karbon aktif, grafit, karbon aerogel maupun carbon nanotubes(CNT).. Perkembangan penelitian skala laboratorium ke produk komersial sangat menjanjikan dengan menggunakan

struktur ECDL (electrochemical double layer).. Oksida logam transisi seperti NiO, MnO₂, TiO₂, SnO₂ mulai banyak digunakan sebagai pengganti karena logam-logam transisi tersebut dalam bentuk konduktor atau semikonduktor menunjukkan sifat-sifat redox aktif yang menghasilkan kapasitansi. (Lee et al., 2010).

Diantara semua peralatan penyimpanan energi, kapasitor merupakan alat yang dapat menyimpan *power density* paling tinggi. Namun, energi yang pada umumnya dapat disimpan dalam *electrostatic* dan *electrolytic* kapasitor sangat terbatas. Superkapasitor (Ultrakapasitor pada Ragone plot dibawah) mempunyai densitas energi yang tinggi dan densitas daya yang cukup. Dibandingkan dengan *fuel cell* dan baterai konvensional, superkapasitor sangat cocok untuk pemakaian dengan daya tinggi seperti mobil listrik atau peralatan elektronik *portable* yang memerlukan pengisian daya yang cepat. Ragone Plot ditunjukkan pada gambar II.2



Gambar II.2 Ragone Plot

Berdasarkan pada ragone plot diatas, EDLC dan Pseudokapasitor biasanya memiliki densitas energi yang lebih besar dibandingkan dengan *electrostatic* dan *eletrolytic* kapasitor.

Prinsip kerja dari EDLC adalah pengisian dan pengeluaran daya terjadi pada permukaan dari dua zat tersebut. Perbedaan dari superkapasitor dan kapasitor lainnya adalah mekanisme pengisian adalah mekanisme faradic, bukan elektrostatik. Perbedaan superkapasitor dan baterai terletak pada potensial-nya yang hampir linier atau stabil pada saat pengisian (Conway et al., 1999). Superkapasitor dapat menyimpan lebih banyak tenaga per unit massa atau volume dari pada kapasitor konvensional. Hal ini dikarenakan: 1) pemisahan muatan terjadi pada jarak yang sangat kecil pada EDLC yang terjadi pada perbatasan elektroda dan elektrolit; 2) jumlah muatan yang dapat tersimpan dapat ditingkatkan dengan luas permukaan yang besar (terjadi karena jumlah pori yang besar dalam material elektroda dengan luas permukaan yang besar). Mekanisme penyimpanan tenaga akan berlangsung secara cepat karena melibatkan perpindahan ion dari dan keluar permukaan elektroda.

II.3 Sintesis MnO_2 dengan Metode Elektrokimia

Sebuah sel elektrolisis, minimal terdiri dari sepasang elektroda, sebuah elektrolit dan sumber tegangan arus searah. Pada sintesis MnO_2 dengan metode elektrolisis, elektroda yang digunakan adalah sepasang elektroda yang terbuat dari karbon (C), elektrolit terdiri dari larutan KOH dan larutan $KMnO_4$.

Setelah kedua elektroda diberikan beda potensial yang cukup, maka mekanisme yang terjadi dalam elektrolit adalah ion negatif bermigrasi ke kutub positif, yaitu anoda. Sebaliknya ion positif bermigrasi ke elektroda negatif, yaitu Katoda. Spesies-spesies apa sajakah yang berada pada permukaan kedua elektroda tersebut dan spesies manakah yang terlibat dalam reaksi kimia pada permukaan Anoda/Katoda. Untuk dapat memastikan reaksi kimia yang terjadi pada masing-masing permukaan elektroda perlu pengetahuan potensial oksidasi/reduksi standar dari masing-masing spesies yang ada pada permukaan elektroda. Bilamana larutan KOH dan larutan $KMnO_4$ langsung dicampur sebagai medium elektrolisis dalam sintesis MnO_2 . Setelah kedua elektroda

karbon diberikan beda potensial arus searah yang terjadi adalah ion MnO_4^- dan ion OH^- bergerak ke kutub positif elektroda (Anoda). Reaksi reduksi yang mungkin bisa berkompetisi di permukaan katoda adalah (larutan di ruang katoda terdapat H_2O ; MnO_4^- ; K^+)

1. $\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 e \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$ $E^0 = +0,588$ Volt
2. $2 \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightarrow 2 \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ $E^0 = -0,83$ Volt
3. $\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}$ $E^0 = -2,99$ Volt

Secara energetika reaksi pertamalah yang pertama kali terjadi atau yang menang dalam kompetisi. Reaksi yang ketiga tidak mungkin terjadi, sedangkan reaksi reduksi yang kedua masih mungkin terjadi dan ini akan dibuktikan dengan pengambilan data siklik voltametri.

Di dalam larutan elektrolit didaerah anoda, spesies yang mungkin terjadi reaksi oksidasi hanyalah oksidasi H_2O sebagai pelarut, yaitu mengikuti reaksi oksidasi berikut:

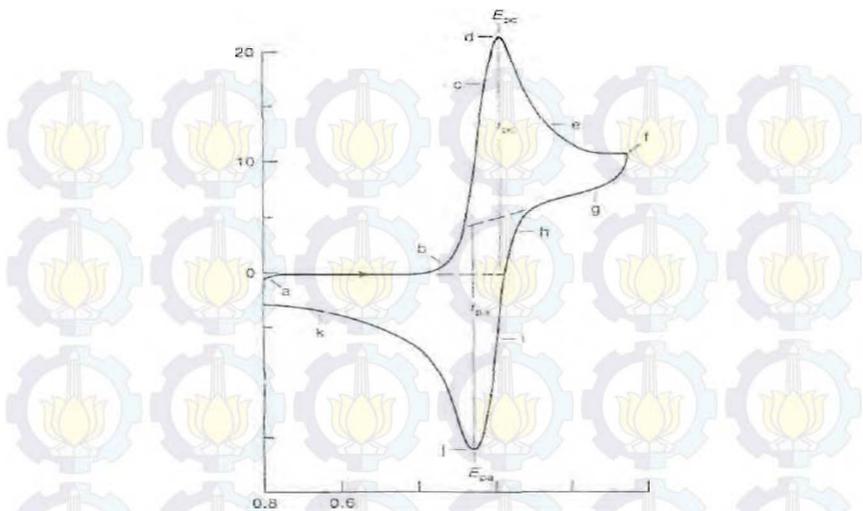


Reaksi total selama proses elektrolisis adalah:



II.4 Voltametri Siklik

Voltametri siklik merupakan teknik yang banyak digunakan untuk mendapatkan informasi tentang reaksi elektrokimia. 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}). Contoh Voltamogram ditunjukkan pada gambar II.3



Gambar II.3 Contoh Voltamogram, Voltametri Siklik dengan Sistem Reversibel

Instrumen yang digunakan pada metode voltametri siklik adalah peralatan Autolab potensiostatik dengan menggunakan tiga jenis elektroda, yaitu elektroda kerja (dalam penelitian digunakan lempengan grafit); counter elektroda (dalam penelitian digunakan lempengan grafit); 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.1.

Tabel II.1 Beberapa Nilai Potensial Reduksi Terhadap Elektroda Pembanding Ag/AgCl dan Terhadap Elektroda Pembanding NHE

No	Elektroda pembanding	Reaksi reduksi	E vs.Ag/AgCl (V)	Evs.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	Hydrogen normal	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	-0,198	0

II.5 Hasil Penelitian Terdahulu

Beberapa hasil penelitian sintesis MnO_2 yang sudah pernah dilakukan peneliti lain dapat dilihat pada Tabel II.2.

Tabel II.2 Perkembangan Sintesis MnO_2

No.	Peneliti	Judul Penelitian	Kesimpulan
1	Yang et al., 2008	<i>Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Characterization of α-MnO_2 Nanorods as Cathode Material for Lithium batteries</i>	Partikulat yang dihasilkan MnO_2
2	Min min et al., 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 et al., 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 et al., 2014	<i>MnO₂ prepared by hydrothermal method and electrochemical performance as anode for lithium-ion battery</i>	Didapatkan MnO ₂ dengan metode Hidrothermal
5	Almira et l., 2014	Sintesis MnO ₂ dengan Teknik Elektrokimia dan Aplikasinya sebagai Superkapasitor	Partikulat yang dihasilkan MnO ₂ pada suasana yang korosif (asam)
6	Vanda et al., 2015	Sintesis Partikel MnO ₂ dengan Teknik Elektrokimia dalam Sel Membran	Partikulat yang dihasilkan MnO ₂ dengan kristalinitas yang buruk.



Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

III.1 Garis Besar Penelitian

Garis besar penelitian ini dibagi menjadi 3 tahap utama. Tahap sintesa MnO_2 , tahap *annealing* kristal MnO_2 , dan tahap uji elektrokimia. Tahap sintesa MnO_2 mengikuti prosedur yang telah dilakukan oleh vanda dkk dengan sintesis MnO_2 pada suasana basa namun didapatkan MnO_2 dengan kristalinitas yang rendah. Untuk itu dilakukan tahap *annealing* dilakukan untuk mendapatkan MnO_2 dengan kristalinitas yang tinggi. Pada tahap uji elektrokimia dilakukan uji kemampuan MnO_2 sebagai superkapasitor.

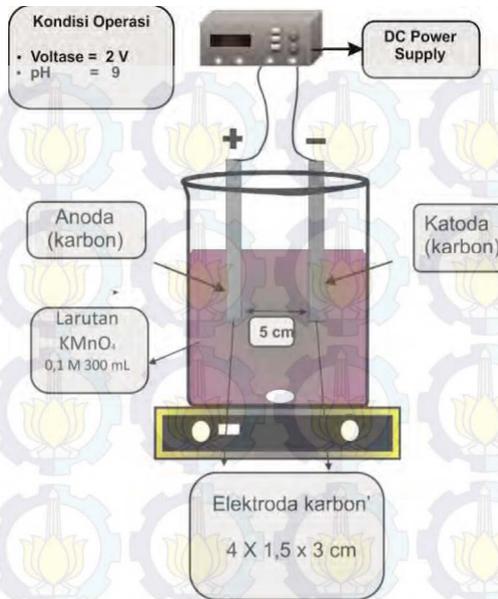
III.2 Bahan Penelitian

Bahan penelitian yang digunakan terdiri dari KMnO_4 dengan kemurnian 99,5% dengan merek dagang UNI-chem dengan grade A.R.; KOH dengan kemurnian 97%, grade A.R.; aquadest; elektroda (karbon); gula sukrosa MERCK; plat tembaga komersial; larutan Na_2SO_3 *Pro Analysys* (PA); Gas Nitrogen UHP (*Ultra High Purity* = 99,995%); *Polyvinylidenedifluoride* (PVdF); dan *N-Methylpyrrolidone* (NMP).

III.3 Peralatan Penelitian

III.3.1 Sintesa MnO_2

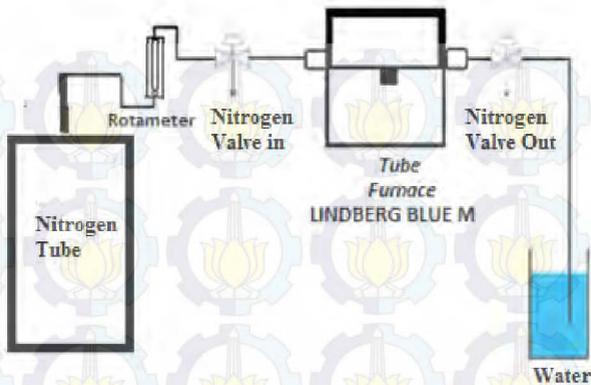
Sintesa MnO_2 dilakukan pada sebuah sel elektrokimia. sel elektrokimia merupakan sebuah *beaker glass* berukuran 400 mL. Elektroda yang digunakan dalam proses elektrokimia ini adalah karbon dengan ukuran 4,5 x 0,3 x 1,5 cm dengan jarak antar elektroda 5 cm dan bagian elektroda yang tercelup sepanjang 3 cm. Elektroda karbon digunakan sebagai anoda maupun katoda. Pada setiap elektroda dihubungkan kepada catu daya DC dimana anoda dihubungkan pada kutub positif dan katoda dihubungkan pada kutub negatif. Skema peralatan MnO_2 ditunjukkan pada gambar III.1



Gambar III.1 Skema Pembuatan MnO₂ dengan Metoda Elektrokimia

III.3.2 Annealing

Proses *annealing* dilakukan menggunakan *tube furnace* LINDBERG BLUE M THERMO SCIENTIFIC. Pada bagian *inlet* terhubung dengan tabung gas nitrogen (N₂) beserta rotameter untuk mengatur laju gas yang keluar dari tabung, sedangkan pada bagian *outlet* terhubung dengan bejana berisi air yang berfungsi sebagai media absorpsi gas keluar dari *tube furnace* dan terdapat *discharge valve* yang berfungsi untuk mengatur laju aliran gas keluar. Sampel yang akan di-*annealing* diletakkan pada *combustion boat*. *Combustion boat* tersebut diletakkan pada bagian tengah pipa alat *tube furnace*. Skema Alat ditunjukkan pada gambar III.2



Gambar III.2 Skema Alat *Annealing*

III.3.3 Uji Elektrokimia

Pada tahap uji elektrokimia menggunakan AUTOLAB PGSTAT 302N untuk mendapatkan properti elektrokimia dan jumlah kapasitansi pada kristal MnO_2 yang telah dibentuk menjadi elektroda superkapasitor dengan metode *Cyclic Voltammetry* (CV).

III.4 Prosedur Penelitian

Untuk masing masing tahapan dalam penelitian secara detail dijelaskan sebagai berikut :

III.4.1 Sintesa MnO_2

Sintesa MnO_2 dimulai dengan membuat larutan KMnO_4 0,105 M. Larutan tersebut dibuat dengan menambahkan KMnO_4 sejumlah 5 gram yang dilarutkan dalam 300 mL larutan aquadest. Kemudian larutan tersebut ditambahkan KOH murni sampai PH larutan menjadi 9. Kemudian dilakukan proses elektrolisis selama 4 jam dengan tegangan 2 V dan pH larutan 9 dengan menggunakan DC meter dengan dilakukan pengadukan.

Partikel MnO_2 yang terbentuk berupa partikel-partikel yang bercampur dengan larutan KMnO_4 dan KOH. Untuk memisahkan partikel yang terbentuk dari impurities dilakukan

pengendapan dengan menggunakan *centrifuge* kemudian partikel dicuci sampai bersih dari *impurities* menggunakan aquadest. Endapan partikel yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam oven sampai pelarut menguap.

III.4.2 Annealing

Sebelum dilakukan proses *annealing*, kandungan oksigen dalam alat perlu dikurangi, agar produk MnO_2 yang terbentuk sebelumnya tidak teroksidasi oleh oksigen yang terdapat dalam *tube furnace*. Proses penghilangan oksigen disebut *Purging* yaitu menghilangkan oksigen dan menggantinya dengan gas lain, dalam penelitian ini berupa gas N_2 yang dilakukan selama 15 menit dengan laju gas N_2 sebesar 200 ml/menit. Proses *annealing* dilakukan menggunakan *closed system*, dimana proses ini dilakukan dengan gas N_2 yang terperangkap dalam *furnace*. Sistem ini dipilih karena sampel MnO_2 tidak banyak mengandung air.

Proses *annealing* dilakukan setelah endapan MnO_2 dikeringkan dengan oven. Endapan MnO_2 kemudian dimasukkan kedalam *tube furnace* yang telah dihilangkan kadar oksigennya. Kemudian dilakukan pemanasan pada *tube furnace* pada suhu sesuai variabel yaitu 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, selama 4 Jam. Kemudian didinginkan secara perlahan mengikuti suhu pendinginan *tube furnace*. Setelah didinginkan dilakukan karakterisasi dan uji kinerja elektrokimia pada masing – masing variabel.

III.4.3 Karakterisasi Produk

Karakteristik produk dilakukan dengan mengamati properti antara lain:

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. Untuk ukuran partikel MnO_2 yang terbentuk, diameternya dapat diketahui melalui persamaan

b. Karakterisasi dengan XRD

Dari analisa XRD (X-Ray Diffraction) didapatkan peak-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 proses elektrolisa. Alat ini menggunakan Phenom series.

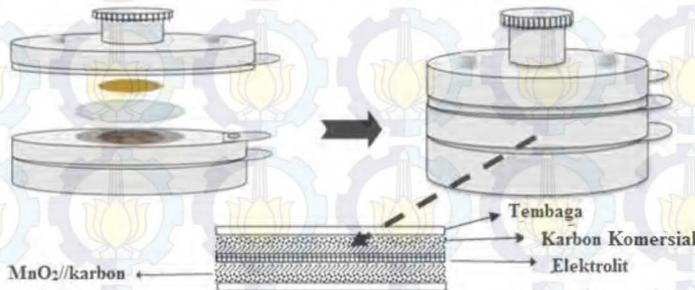
d. Karakterisasi dengan PSA

Dari hasil analisa PSA (*Particle Size Analyzer*) didapatkan distribusi dan ukuran partikel MnO₂ yang dihasilkan dari proses elektrolisa. Alat ini menggunakan Malvern Zetasizer.

III.4.4 Uji Kinerja Elektrokimia

Sebelum dilakukan uji elektrokimia dilakukan perlu dilakukan pembuatan elektroda superkapasitor dari kristal MnO₂ dan karbon dari sukrosa. Cara pembuatan elektroda superkapasitor adalah dengan mencampur secara merata serbuk MnO₂ dan sukrosa dengan menggunakan *microtube homogenizer* dengan perbandingan tertentu, untuk variabel temperatur annealing menggunakan perbandingan massa MnO₂ dan massa sukrosa 1:2, dimana MnO₂ yang digunakan sesuai variabel annealing yaitu 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C dan MnO₂ yang tidak diannealing. Untuk variabel ini digunakan massa MnO₂ sebesar 0,1 gram dan massa sukrosa sebesar 0,2 gram. Untuk variabel selanjutnya adalah pembuatan elektroda superkapasitor dimana variabel yang divariasikan adalah perbandingan massa MnO₂ dan sukrosa yaitu 1:1; 1:2; 1:3 dan 1:4. Campuran MnO₂ dan sukrosa selanjutnya dikompositkan pada suhu 500 °C selama 5 jam sehingga terbentuk komposit MnO₂/karbon. Selanjutnya ditambahkan *Polyvinylidenedifluoride* (PVdF) sebanyak 2 mg. Campuran nanokomposit MnO₂/karbon – PVdF ditambahkan 10 mikro liter *N-Methylpyrrolidone* (NMP). Campuran tersebut

kemudian disimpan di dalam oven untuk menguapkan pelarutnya. Elektroda MnO_2 //karbon kemudian ditumpuk dengan elektroda karbon komersial dipisahkan filter kaca tipis dalam suatu larutan elektrolit 0,1 M Na_2SO_3 pada *three electrode split cell*, ditunjukkan pada gambar III.3.



Gambar III.3 Pembuatan superkapasitor pada *three electrode split cell*

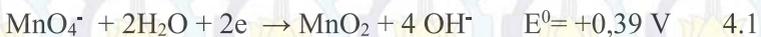
Setelah dilakukan pembuatan superkapasitor maka dilakukan uji karakterisasi dengan menggunakan AUTOLAB PGSTAT 302N untuk mendapatkan properti elektrokimia dan jumlah kapasitansi pada elektroda superkapasitor.

Elektroda MnO_2 //karbon yang sudah dibuat digunakan sebagai elektroda kerja dan *counter electrode* untuk pengukuran elektrokimia dan elektroda pembanding Ag/AgCl . Elektrolit yang digunakan adalah larutan elektrolit aqueous Na_2SO_3 1 M. Pengukuran voltametri siklik ini dilakukan berulang dalam 10 siklik pada rentang tegangan terpasang 0 sampai 0,7 V pada temperatur ruangan menggunakan *scan rate* yang bervariasi, yaitu 0,1 mV/s dan 0,01 mV/s.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pembuatan nanopartikel MnO_2 dengan metode elektrokimia dalam suasana basa, mempelajari karakteristik MnO_2 yang terbentuk serta melihat pengaruh proses annealing terhadap kristalinitas MnO_2 yang terbentuk serta mengamati karakteristik elektrokimianya. Kegiatan ini mendukung penelitian pembuatan superkapasitor dengan elektroda MnO_2 yang mempunyai kapasitansi spesifik yang cukup besar ($\pm 615 \text{ F/g}$). Langkah pertama dalam penelitian ini adalah mensintesis MnO_2 dengan cara elektrolisis. Kemudian, langkah kedua adalah melakukan proses annealing dan selanjutnya melakukan uji karakterisasi.

Sintesis dilakukan di dalam beaker glass 300 mL. Pada percobaan ini digunakan KMnO_4 sebanyak 0,1055 M pada pH 9 dengan potensial terpasang sebesar 2 V. Karena tidak diharapkan reaksi lain terjadi selain reaksi pembentukan maka digunakan karbon sebagai elektroda disamping harganya yang terjangkau. Reaksi yang terjadi pada katoda adalah seperti tertulis pada persamaan 4.1 (Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding) sebagai berikut :



Pada reaksi 4.1, larutan KMnO_4 direduksi menjadi partikel MnO_2 di bagian katoda. Pada dasarnya hal tersebut akan sulit terjadi pada keadaan biasa, karena MnO_4^- yang bermuatan negatif akan cenderung bergerak ke anoda yang bermuatan positif. Namun, pada penelitian ini dilakukan proses pengadukan sehingga membantu MnO_4^- bergerak menuju kutub negatif di katoda sehingga memungkinkan reaksi tersebut dapat berlangsung.

Langkah kedua adalah melakukan proses *annealing* terhadap kristal MnO_2 yang terbentuk. Proses tersebut dilakukan

dengan menggunakan *tube furnace* sebagai pemanas. Variabel pemanasan yang digunakan adalah 100°C, 200°C, 300°C dan 400°C selama 4 jam. Pendinginan dilakukan di dalam furnace hingga mencapai suhu 30°C.

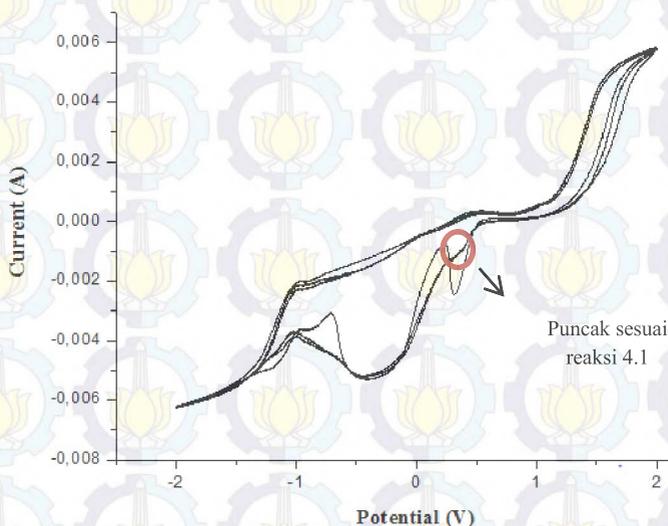
Langkah ketiga adalah karakterisasi partikel yang terbentuk dengan uji *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui partikel apa saja yang terbentuk, uji *Partikel Size Analyzer* (PSA) untuk mengetahui diameter partikel, uji luas permukaan dengan metode *Brunauer-Emmet-Teller* (BET), dan uji *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengetahui bentuk morfologi dari partikel.

Langkah keempat adalah pembuatan superkapasitor yang disusun pada three electrode split cell. Superkapasitor terdiri elektroda MnO₂/C dengan perbandingan 1:2 dan karbon komersial yang dipisahkan dengan filter kaca di dalam larutan elektrolit 0,1 M Na₂SO₃. Penambahan karbon pada elektroda superkapasitor berfungsi sebagai tempat transpor elektron ke MnO₂, yang memiliki konduktivitas rendah yang dapat mengatur laju charge/discharge. Selain itu, karbon juga berguna sebagai tambahan kapasitansi dengan membentuk EDLC, yang mengarah pada mekanisme penyimpanan, dengan demikian kapasitansi dapat ditingkatkan. Larutan elektrolit ini berfungsi sebagai penghantar elektron antara dua lempeng elektroda. Larutan elektrolit ini terdisosiasi menjadi kation positif dan anion negatif, sehingga membuat elektrolit ini menjadi konduktif. Separator yang merupakan filter kaca berfungsi sebagai tempat elektrolit dan mencegah hubungan pendek melalui kontak langsung antar elektroda.

IV.1 Karakteristik MnO₂ Hasil Sintesis pada Suasana Basa

Sangat penting memastikan bahwa reaksi yang akan dilakukan akan menghasilkan material yang diinginkan. Oleh karena itu, sebelum dilakukan pengujian terhadap hasil sintesis, terlebih dahulu dilakukan pengujian pendahuluan terhadap skema reaksi yang akan diterapkan dengan uji *Cyclic Voltametry* (CV).

Uji tersebut dilakukan untuk mengetahui reaksi-reaksi yang terjadi pada anoda dan katoda dengan menggunakan Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding.



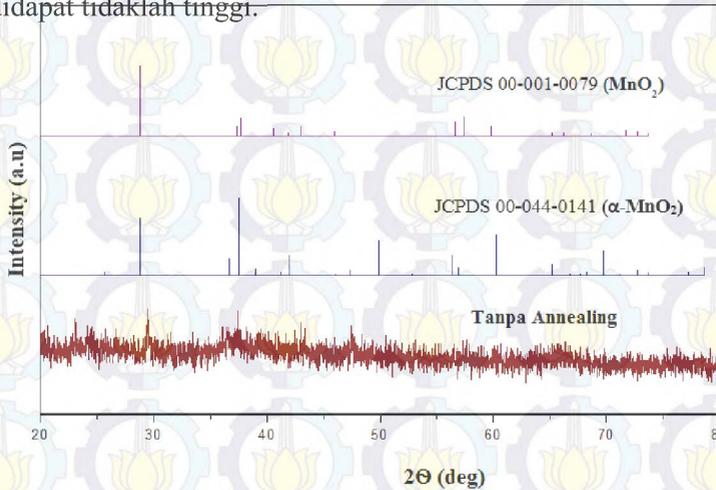
Gambar IV.1 Grafik *cyclic voltamogram* dari sistem reaktor MnO_2

Dari uji CV seperti ditunjukkan pada gambar IV.1 didapatkan puncak di kurva reduksi pada voltase 0,38 V. Nilai tersebut mendekati nilai E° teoritis reaksi pada persamaan 4.1 pada pengujian dengan elektroda pembanding Ag/AgCl yaitu sebesar +0,39. Hal tersebut membuktikan bahwa sistem reaktor menghasilkan material MnO_2 .

a. Karakter kristal

Karakteristik kristal MnO_2 dapat dilihat dengan melakukan uji XRD. Dari gambar IV.2 hasil XRD diperoleh puncak-puncak pada sudut $29,5^\circ$, 38° , dan $65,5^\circ$ yang sesuai dengan JCPDS 00-050-0866 (MnO_2). Analisa tersebut

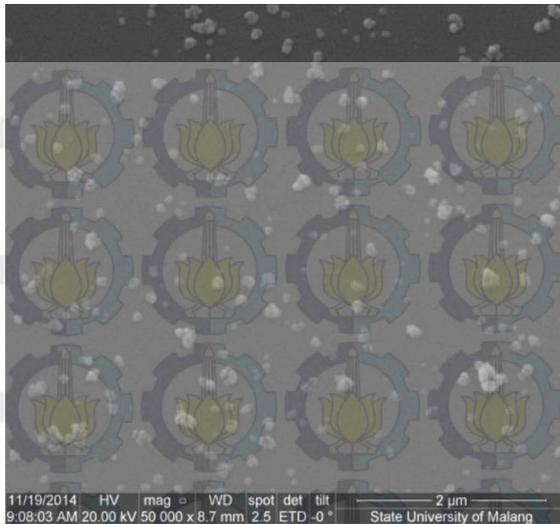
membuktikan bahwa proses yang dilakukan pada kondisi reaksi tersebut menghasilkan kristal MnO_2 , meskipun puncak yang didapat tidaklah tinggi.



Gambar IV.2 Grafik X-Ray Difraksi (XRD) kristal MnO_2 hasil sintesis dengan metode elektrokimia dalam suasana basa

b. Morfologi

Untuk mengetahui morfologi MnO_2 hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. Dari Hasil uji SEM seperti ditunjukkan pada gambar IV.3, diketahui bentuk MnO_2 adalah bulat. MnO_2 memiliki beberapa bentuk diantaranya adalah bulat, batang, kubus, dan bulat beduri. Bentuk bulat umumnya digunakan sebagai material dalam proses adsorpsi amonia.

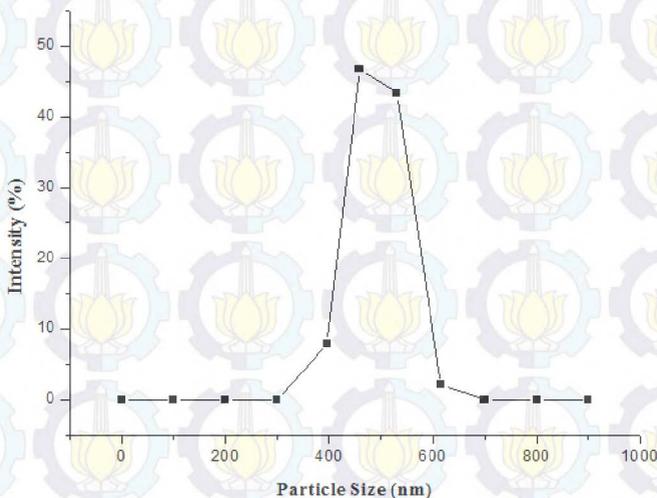


Gambar IV.3 Morfologi MnO₂ hasil sintesis dengan Elektrokimia dalam Suasana Basa

c. Ukuran Partikel dan Luas Permukaan

Untuk menentukan ukuran partikel dari kristal MnO₂ hasil sintesis dilakukan uji *Particle Size Analysis (PSA)*. Hasil uji PSA disajikan dalam gambar IV.4. Distribusi ukuran partikel MnO₂ yang terbentuk termasuk sangat rendah karena hanya mengerucut pada rentang ukuran 450-600 nm dengan rata-rata ukuran partikel sebesar 534,83 nm, simpangan baku sebesar 58,29 nm dan koefisien variasi sebesar 10,9% yang terbilang cukup kecil sehingga ukuran partikel yang terbentuk dapat dikatakan cukup seragam. Distribusi paling besar berada pada ukuran 531,2 nm yang hampir mencakup 50% dari total partikel yang terbentuk. Untuk mengetahui luas permukaan dilakukan uji BET 5 titik dan didapatkan nilai sebesar 72,609 m²/gram. Luas permukaan tersebut dapat dikatakan cukup besar bila dibandingkan dengan hasil sintesis pada suasana asam yang berkisar pada 20 m²/gram. Hal tersebut dapat terjadi kemungkinan disebabkan oleh

morfologi hasil sintesis basa yang berbentuk bulat dibandingkan hasil sintesis asam yang berbentuk tabung (*rod*).

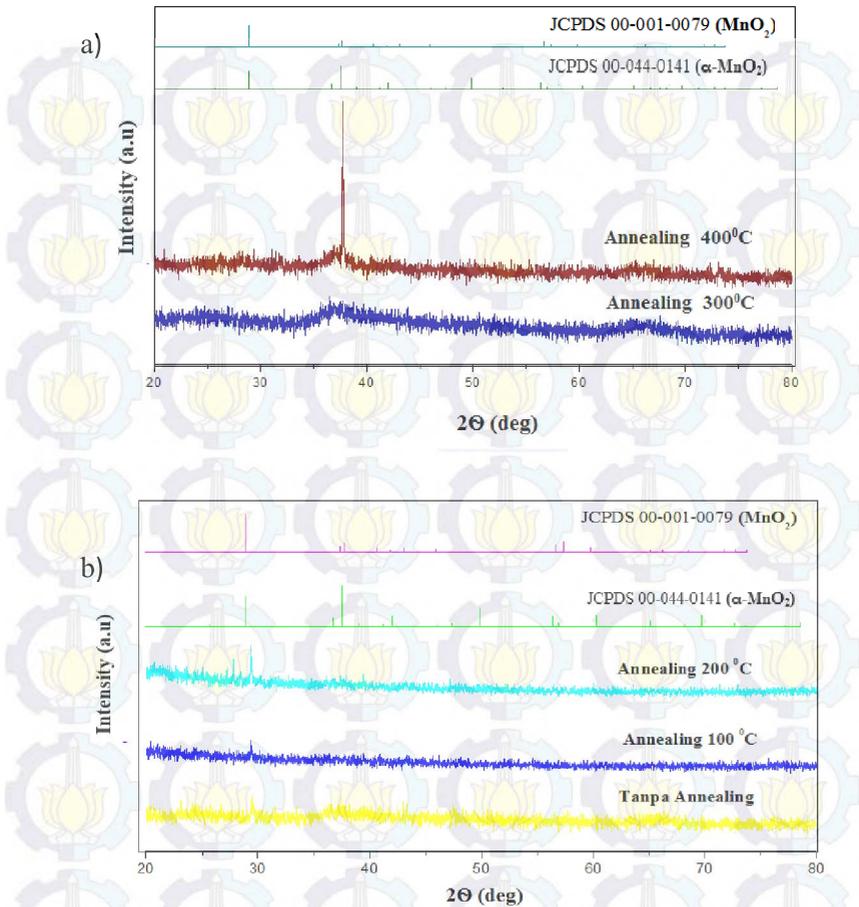


Gambar IV.4 Distribusi ukuran partikel MnO₂ hasil sintesis dengan metode elektrokimia dalam suasana basa

IV.2 Pengaruh Annealing terhadap Karakteristik Kristal

1. Bentuk Kristal

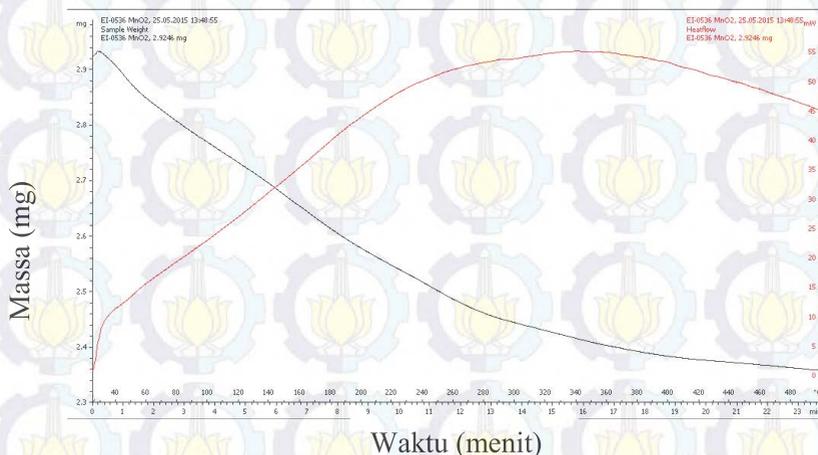
Untuk mengetahui jenis kristal, dilakukan pengujian dengan menggunakan XRD dengan hasil tampak seperti gambar IV.5. Uji dilakukan dengan besar sudut antara 20-80° dimana rentang sudut tersebut merupakan daerah munculnya *puncak* (*puncak*) MnO₂. Diketahui pada grafik hasil analisa MnO₂ non-annealing dan hasil annealing 100°C hingga annealing 200°C menunjukkan puncak-puncak pada sudut 28,7° , 37,4° dan 56,8° dimana ketiganya berkesesuaian dengan standar JCPDS 01-050-0866 (MnO₂). Sedangkan pada MnO₂ dengan variabel annealing 300°C dan 400°C menunjukkan adanya puncak-puncak pada sudut 36,7°, 37,5° dan 65,2⁰ yang berkesesuaian dengan standar JCPDS 00-044-0141 (α -MnO₂).



Gambar IV.5 Grafik hasil analisa XRD : A) Variabel annealing 300°C dan 400°C; B) Variabel non annealing, annealing 100°C, dan annealing 200°C

Perubahan karakter puncak hasil uji XRD pada peningkatan variabel annealing tidak disebabkan karena adanya reaksi, melainkan hanya karena perubahan bentuk kristal MnO_2 . Hal tersebut dibuktikan dengan tidak munculnya puncak lain

yang menandakan adanya materi baru serta dikuatkan dengan hasil uji *Thermogravimetric Analysis (TGA)*. Seperti yang ditunjukkan pada gambar IV.6 Dari uji tersebut tidak didapati adanya puncak yang menandakan tidak adanya reaksi yang terjadi pada rentang suhu 0-500°C. Hal tersebut mendukung hasil uji XRD.



Gambar IV.6 Grafik hasil uji thermogravimetry analysis

2. Ukuran Kristal

Untuk mengamati ukuran kristal MnO_2 hasil penelitian, dapat dianalisa melalui hasil uji XRD. Secara umum, sudut puncak yang sempit dan tajam menunjukkan kristalinitas yang baik serta ukuran partikel yang besar, sedangkan puncak yang melebar dengan intensitas rendah menunjukkan sifat kristal yang lebih rendah. Perhitungan untuk menentukan ukuran kristal menggunakan persamaan 4.2.

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad 4.2$$

Dimana λ adalah panjang gelombang sebesar 1,54 Å dan $\beta_{1/2}$ adalah setengah dari nilai *Full Width at Half Maximum (FWHM)*. Hasil perhitungan ukuran kristal disajikan pada tabel IV.1, dimana ukuran kristal terkecil didapatkan pada variabel non-annealing dan meningkat hingga variabel annealing 200°C. Hal itu terjadi karena pada puncak dengan sudut 2θ yang sama, dalam perhitungan ini 28,7° menunjukkan nilai FWHM yang kian mengecil dari variabel non-annealing ke variabel dengan annealing 200°C.

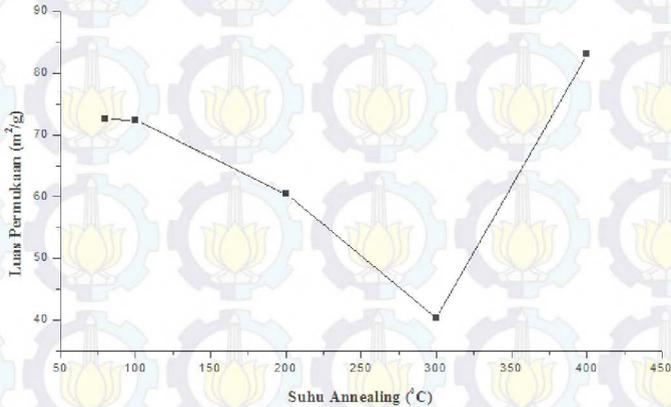
Tabel IV.1 Ukuran kristal MnO₂ berbagai variabel temperatur annealing

Variabel	FWHM (2θ)	Ukuran Kristalit (nm)
non-annealing	0,1004	171,67
annealing 100°C	0,0902	174,03
annealing 200°C	0,0502	341,88

3. Luas Permukaan

Estimasi luas permukaan kristal dilakukan dengan melakukan uji *Brunauer-Emmet-Teller (BET)*. Hasil analisa pada gambar IV.7 menunjukkan adanya penurunan luas permukaan pada variabel non-annealing hingga pada variabel 300°C. Namun, luas permukaan meningkat dari variabel 300°C ke 400°C. Seperti telah dibahas, mulai pada suhu 300°C kristal MnO₂ dimungkinkan berubah menjadi α -MnO₂. Luas permukaan terbesar didapatkan pada variabel non-annealing (80°C) yakni sebesar 72,609 m²/gram dan variabel dengan temperatur annealing sebesar 400°C yakni sebesar 83,3 m²/gram. Luas permukaan dari variabel non-annealing menurun hingga variabel dengan annealing 300°C. Penurunan luas permukaan seiring dengan kenaikan ukuran kristalit. Sedangkan, kenaikan terjadi

dari variabel annealing 300°C menuju variabel dengan annealing 400°C. Hal tersebut dimungkinkan terjadi karena adanya perubahan bentuk kristal dari MnO₂ menjadi α -MnO₂ yang memiliki struktur kristal berbeda.



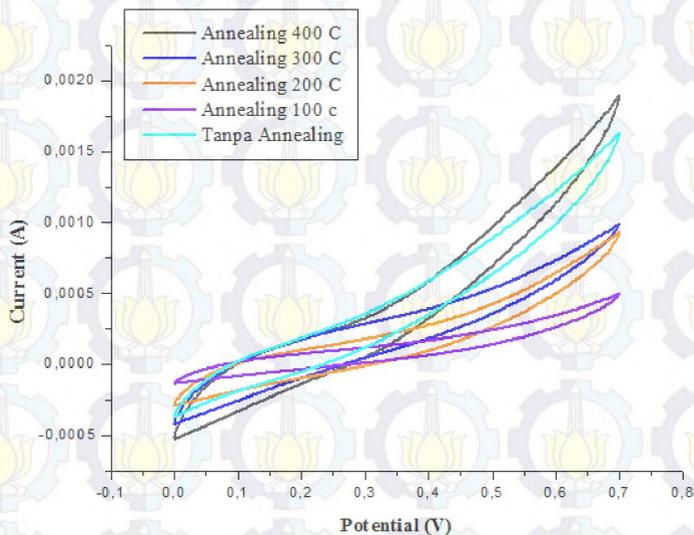
Gambar IV.7 Grafik perubahan luas permukaan

IV.3 Pengaruh Annealing terhadap Karakteristik Elektrokimia

Salah satu aplikasi MnO₂ yang akan diuji pada penelitian ini adalah kemampuannya dalam menjadi material superkapasitor. Uji *Cyclic Voltametry (CV)* dilakukan untuk mendapatkan pola charge-discharge dan nilai kapasitansinya sebagai parameter kemampuan elektrokimianya.

Pada penelitian ini, variasi dilakukan pada temperatur proses annealing. Proses annealing dilakukan tanpa oksigen dengan variasi temperatur 100-400°C. Sebelum dilakukan uji elektrokimia dengan *Cyclic Voltametry (CV)*, terlebih dahulu dibuat komposit dengan perbandingan massa MnO₂:sukrosa sebesar 1:2. Pengkompositan dilakukan pada suhu 500°C selama 4 jam untuk mendapatkan komposit MnO₂/C. Semua pengujian dengan CV dilakukan dalam *three electrode split cell* dengan

karbon dari baterai komersial sebagai *counter electrode* sehingga didapatkan grafik pada gambar IV.8.

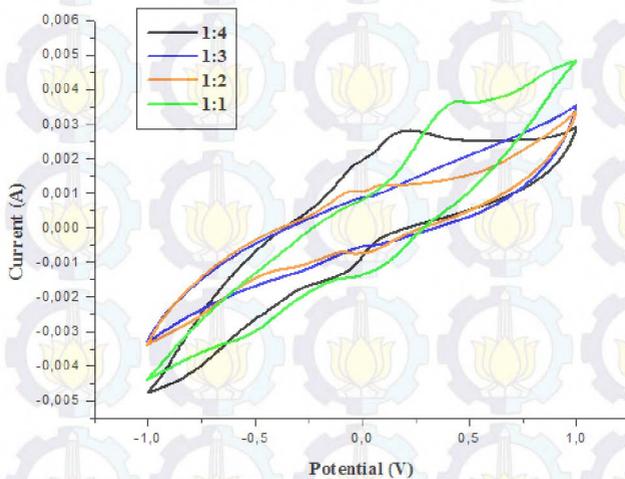


Gambar IV.8 Grafik hasil uji CV dengan variasi temperatur annealing

Uji elektrokimia dilakukan pada rentang potensial 0-0,7 Volt/detik. Sampel hasil annealing 100°C hingga 400°C menunjukkan kenaikan pada puncak arus yang dihasilkan. Sedangkan sampel non-annealing bersaing dengan variasi annealing 400°C. Luas area terbesar juga didapat pada temperatur annealing 100°C dan 400°C.

Uji karakteristik elektrokimia juga dilakukan dengan variasi komposisi MnO_2/C . Karbon yang digunakan dalam percobaan ini didapatkan dari senyawa organik sukrosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Percobaan memiliki rentang variasi perbandingan MnO_2 :Sukrosa dari 1:1, 1:2, 1:3, dan 1:4. Selanjutnya, komposit dibuat dari keempat variabel dengan perbandingan komposisi yang berbeda tersebut. Pengkompositan dilakukan untuk saling

menutupi sifat konduktifitas MnO_2 yang kecil dan kapasitansi karbon yang kecil yang pada akhirnya memunculkan perpaduan yang baik. Perlakuan komposit juga diharapkan dapat menambah luas permukaan sehingga mampu meningkatkan kapasitansi material tersebut. Variasi dalam penelitian ini dilakukan untuk mendapatkan komposisi MnO_2 dan karbon yang paling optimal. Dari hasil uji Cyclic Voltametry dengan variasi komposisi MnO_2 ditunjukkan pada gambar IV.9 dengan rentang potensial terpakai -1 V hingga 1 V.



Gambar IV.9 Grafik hasil uji CV dengan variasi komposisi MnO_2 :Sukrosa

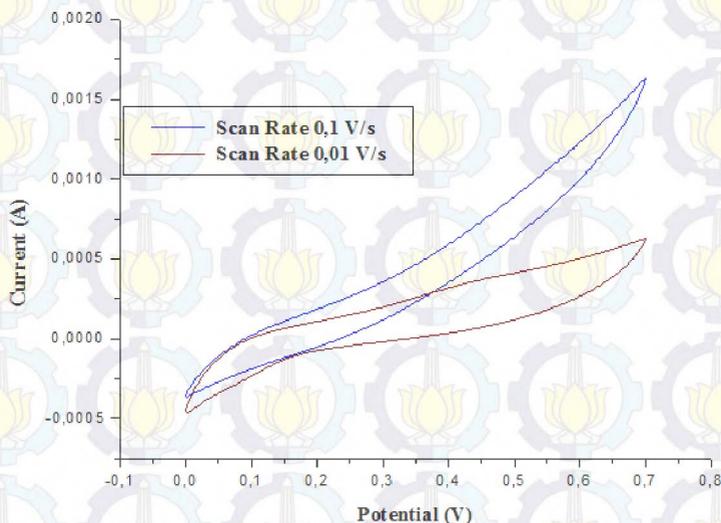
Dari hasil uji dengan variasi komposisi didapatkan luas area terbesar pada variabel 1:1 diikuti oleh 1:4. Pada variabel 1:2 dan 1:3 didapatkan grafik yang hampir berhimpit dengan luas area yang hampir sama besar.

Pada percobaan selanjutnya dilakukan variasi *scan rate* pada MnO_2 annealing dan non-annealing. Percobaan dilakukan pada scan rate 0,1 dan 0,01 Volt/s. Variasi scan rate dilakukan untuk menguji dan mendapatkan rentang potensial terbaik untuk

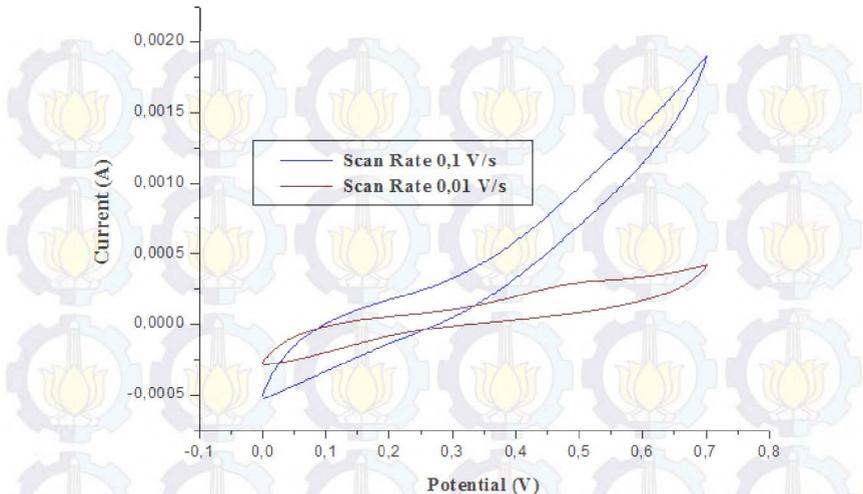
penggunaan material ini sebagai superkapasitor nantinya. Grafik hasil analisa ditunjukkan pada gambar IV.10 dan IV.11. Pada uji dengan scan rate lebih besar menunjukkan kenaikan arus yang besar pula. Hal tersebut terjadi baik pada variabel annealing maupun tanpa annealing. Selanjutnya dari data hasil uji CV, dilakukan perhitungan untuk mendapatkan nilai kapasitansi dari berbagai variasi kondisi. Perhitungan dilakukan dengan menggunakan persamaan 4.3.

$$C = \frac{\int I \cdot dV}{2wsR}$$

Dimana C adalah nilai spesifik kapasitansi (F/g). Dari hasil perhitungan didapatkan nilai kapasitansi dari semua variasi yang diberikan pada tabel IV.2.



Gambar IV.10 Grafik hasil uji CV MnO₂ non-annealing dengan variasi scan rate



Gambar IV.11 Grafik hasil uji CV MnO_2 hasil annealing dengan variasi scan rate

Pada analisa dengan variasi temperatur annealing didapatkan kapasitas terbesar pada variasi non-annealing sebesar 1,33 F/g diikuti variabel dengan temperatur annealing 400°C sebesar 1,25 F/g. Hal tersebut dapat dipahami mengingat luas permukaan paling besar dan ukuran kristalit yang terkecil pada penelitian ini. Semakin besar luas permukaan dan kecil ukuran partikel maka semakin besar energi listrik yang dapat disimpan. Pada variasi komposisi MnO_2 , didapatkan nilai kapasitansi terbesar pada variabel 1:4 yakni sebesar 12,35 F/g, diikuti dengan variabel 1:1 dengan besar kapasitansi 11,09 F/g. Dapat dikatakan bahwa perbandingan komposisi tersebut merupakan perbandingan paling optimal dalam penelitian ini untuk mendapatkan komposit MnO_2/C . Pada uji dengan variasi scan rate, didapatkan kapasitansi lebih besar pada scan rate lebih kecil. Hal tersebut terjadi baik pada variabel annealing maupun non-annealing.

Tabel IV.2 Perbandingan nilai kapasitansi dengan berbagai

Variabel Annealing (Celsius)	Kapasitansi (F/gr)	Perbandingan (MnO ₂ :sukrosa)	Kapasitansi (F/gr)	Variabel	Kapasitansi (F/g)	
					Scan Rate 0,1 V/s	Scan Rate 0,01 V/s
non-annealing	1,33	1:1	11,09	non-annealing	1,33	18,4
100	0,47	1:2	7,79			
200	0,94	1:3	9,75	annealing (400)	1,25	12,69
300	0,86	1:4	12,35			
400	1,25					



Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR PUSTAKA

- Shen C, Wang X, Siwei L, Wang J, Zhang W, Feiyu K. 2013. *A high- energy-density micro supercapacitor of asymmetric MnO₂-carbon configuration by using micro-fabrication technologies*. Journal of power sources vol 234, 302-309
- Cao J, Mao Q, Shi L, Qian Y. 2011. *Fabrication of g-MnO₂/ α -MnO₂ hollow core/ shell structures and their application to water treatment*. Journal of material chemistry. vol 40: 1697-1721
- Conway. 1999. *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamental and Technological Applications*. Kluwer, New York
- Devaraj S, Munichandraiah N. 2007. *Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties*. Journal of Physical Chemistry. C 112, 4406-4417.
- Fajaroh F, Setyawan H, Widiyastuti W, Winardi S. 2012. *Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Surfactant-free Electrochemical Method in an Aqueous System*. Advanced Powder Technology. Vol 23, pp 328-333
- Lili F, Zhewen X, Hongbo Z. 2014. *MnO₂ prepared by hydrothermal method and electrochemical performance as anode for lithium-ion battery*. Nanoscale Research Letters 9/290 1
- Lu, W., Hartman, R. 2011. *Nanocomposites Electrode for High-Performance Supercapacitor*. Journal of Physical Chemistry Letters 43, 655
- Miller, J.R., Burke, A.F. 2008. *Electrochemical capacitor: challenges and opportunities for real world applications*. Electrochem. Soc. Interf. 17(1), 53-57
- Pang S, Chin S, Ling C. 2011. *Controlled Synthesis of Manganese Dioxide Nanostructures via a Facile*

Hydrothermal Route. Journal of Nanomaterials, Vol 2012, Article ID 607870, 7

Yaohui W, Liu Hao, Xueliang Sun, 2009. *Manganese dioxide-carbon Nanotube Nanocomposites for Electrodes of Electrochemical Supercapacitors*. Scripta Materiala 6.1 1079-1082.

Xing L, Cui C, Ma C, Xue X. 2011. *Facile synthesis of α -MnO₂/graphene nanocomposites and their high performance as lithium-ion battery anode*. Material letter. Vol 65. 2011. pp 2104-2106

Xu M, Kong L, Zhou W, Li H. 2007. *Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of γ -MnO₂ hollow spheres and hollow urchins*. Journal of Physical Chemistry C .1111:19141-19147

Yu P, Zhang X, Wang D, Wang L, Ma Y. 2009. *Shape-controlled synthesis of 3d hierarchical MnO₂ nanostructures for electrochemical supercapacitor*. Cryst Growth Des, 9:528-533

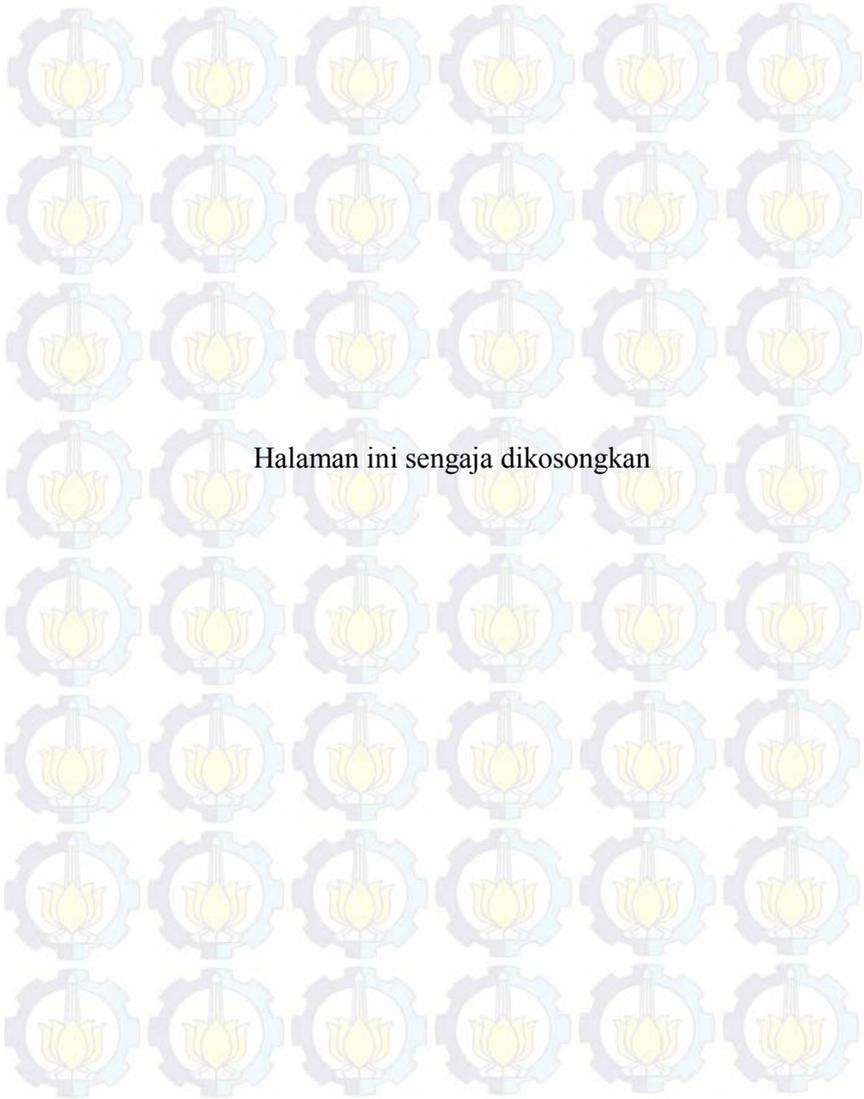
Zhang W, Zeng C, Kong M, Pan Y, Zang Y, Yang Z. 2012. *Water-evaporation-induced self-assembly of α -MnO₂ hierarchical hollow nanosphere and their application in ammonia gas sensing*. Sens Actuators B. 162:292-299

BAB V

KESIMPULAN

Dari penelitian ini didapatkan kesimpulan sebagai berikut :

1. Telah dipelajari karakteristik MnO_2 hasil sintesis dengan metode elektrolisis pada suasana basa dan didapatkan hasil berupa MnO_2 dengan bentuk bulat dan rentang ukuran rata-rata partikel 534,83 nm dan ukuran kristal sebesar 171,67 nm.
2. Annealing berpengaruh pada perubahan ukuran kristal. Ukuran kristal membesar seiring bertambahnya suhu annealing, menyebabkan luas permukaan berkurang.
3. Uji performansi MnO_2 dalam aplikasinya sebagai superkapasitor telah dilakukan dan diperoleh kapasitansi terbesar didapatkan pada perlakuan tanpa annealing dengan 1,33 F/g, diikuti oleh perlakuan annealing 400°C dengan 1,25 F/g. Kapasitansi terbesar pada variasi komposisi didapatkan pada perbandingan MnO_2 : sukrosa sebesar 1:4 dengan besar kapasitansi 12,35 F/g.



Halaman ini sengaja dikosongkan

APPENDIKS

1. Perhitungan Kapasitansi Spesifik

Dengan meninjau grafik yang dihasilkan dari metode CV dapat dihitung kapasitansi spesifik superkapasitor dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$C = \frac{\int i dV}{2 ws R}$$

Keterangan :

C : kapasitansi spesifik (F/g)

i : rata-rata arus katodik (mA)

V : potensial terpakai (V)

s : scan rate (V/s)

w : total massa elektroda (termasuk elektroda positif dan negatif) (g)

R : $V_{\max} - V_{\min}$

2. Perhitungan Indeks Kristalinitas

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

Dimana :

λ : panjang gelombang sebesar (\AA)

$\beta_{1/2}$: *Full Width at Half Maximum (FWHM)* (2θ)

θ : Sudut *Bragg*

BIOGRAFI PENULIS



REKA ERDANTO dilahirkan di Malang, Jawa Timur pada tanggal 6 Juli 1993. Penulis merupakan anak sulung dari 2 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SDN Lowokwaru III, SMPN 4 Malang, kemudian melanjutkan studi ke SMAN 3 Malang. Pada tahun 2011, penulis menempuh pendidikan S1 di Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri

Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Penulis Melakukan kerja prakteknya di PT PETROKIMIA Gresik, Jawa Timur. Pada tahun terakhir perkuliahan penulis telah menyelesaikan tugas pra-desain Pabrik Polipropilena dan melakukan riset tugas akhirnya dengan judul “Pengaruh *Annealing* Terhadap Kristalinitas MnO_2 Hasil Sintesis Dengan Metode Elektrokimia” di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng. dan Ir. Minta Yuwana, M.S.

E-mail : reka11@mhs.chem-eng.its.ac.id

BIOGRAFI PENULIS



MOH. CHAFID MA'RUF dilahirkan di Surabaya, pada tanggal 17 Maret 1993. Penulis merupakan anak sulung dari 4 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SDN Pacarkembang VII/621, SMPN 3 Surabaya, kemudian melanjutkan studi ke SMAN 2 Surabaya. Pada tahun 2011 penulis mulai menempuh pendidikan S1 di Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Pada tahun 2014 penulis berkesempatan melakukan kerja praktek di PT. Badak NGL, Bontang, Kalimantan Timur. Pada tahun terakhir perkuliahan penulis telah menyelesaikan tugas pra-desain Pabrik Polipolipilena dan melakukan riset tugas akhirnya dengan judul "Pengaruh *Annealing* terhadap Kristalinitas MnO₂ Hasil Sintesis dengan Metode Elektrokimia" di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng dan Ir. Minta Yuwana, MS.

E-mail : moh.chafid11@mhs.chem-eng.its.ac.id