



**TUGAS AKHIR – TL184834**

**ANALISIS PENGARUH VARIASI KONSENTRASI  $\text{NH}_4\text{Br}$   
PADA PROSES SINTESIS KATODA  $\text{MNO}_2$ /CARBON CLOTH  
TERHADAP PERFORMA ELEKTROKIMIA AQUEOUS  
RECHARGEABLE ZINC-ION BATTERY (ARZIB)**

**SALSABILA NURJIHAN  
NRP. 02511740000101**

**Dosen Pembimbing  
Lukman Noerochim S.T., M.Sc.(Eng)., Ph.D  
Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.**

**DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI  
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya 2021**





**TUGAS AKHIR – TL 184834**

**ANALISIS PENGARUH VARIASI KONSENTRASI  $\text{NH}_4\text{Br}$   
PADA PROSES SINTESIS KATODA  $\text{MnO}_2$ /CARBON  
CLOTH TERHADAP PERFORMA ELEKTROKIMIA  
AQUEOUS RECHARGEABLE ZINC-ION BATTERY  
(ARZIB)**

**SALSABILA NURJIHAN**  
NRP. 02511740000101

Dosen Pembimbing  
Lukman Noerochim S.T., M.Sc.(Eng)., Ph.D  
Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI  
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya 2021

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*



**FINAL PROJECT – TL 184834**

**ANALYSIS OF THE EFFECT OF  $\text{NH}_4\text{Br}$   
CONCENTRATION ON THE SYNTHESIS PROCESS OF  
 $\text{MnO}_2$ /CARBON CLOTH CATHODE ON ELECTRO-  
CHEMICAL PERFORMANCE OF AQUEOUS  
RECHARGEABLE ZINC-ION BATTERY (ARZIB)**

SALSABILA NURJIHAN  
NRP. 02511740000101

Supervisors  
Lukman Noerochim S.T., M.Sc.(Eng)., Ph.D  
Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

MATERIALS AND METALLURGICAL ENGINEERING DEPARTMENT  
Faculty of Industrial Technology and System Engineering  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya 2021

*(This page is intentionally left blank)*

**ANALISIS PENGARUH VARIASI KONSENTRASI NH<sub>4</sub>Br  
PADA PROSES SINTESIS KATODA MnO<sub>2</sub>/CARBON  
CLOTH TERHADAP PERFORMA ELEKTROKIMIA  
AQUEOUS RECHARGEABLE ZINC-ION BATTERY  
(ARZIB)**

**TUGAS AKHIR**

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat  
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik  
pada

Program Studi S-1 Departemen Teknik Material dan Metalurgi  
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

**SALSABILA NURJIHAN**  
NRP 02511740000101

Disetujui Oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Lukman Noerochim S.T., M.Sc.(Eng)., Ph.D. (Pembimbing I)
2. Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T. .... (Pembimbing II)



**SURABAYA**  
**Februari 2021**

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*



**ANALISIS PENGARUH VARIASI KONSENTRASI  $\text{NH}_4\text{Br}$   
PADA PROSES SINTESIS KATODA  $\text{MnO}_2$ /CARBON  
CLOTH TERHADAP PERFORMA ELEKTROKIMIA  
AQUEOUS RECHARGEABLE ZINC-ION BATTERY  
(ARZIB)**

**Nama** : Salsabila Nurjihan  
**NRP** : 02511740000101  
**Departemen** : Teknik Material dan Metalurgi  
**Pembimbing I** : Lukman N., S.T.,M.Sc.(Eng),.Ph.D  
**Pembimbing II** : Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T

**Abstrak**

*Beberapa tahun terakhir, aqueous rechargeable zinc-ion battery (ARZIB) telah menarik cukup banyak perhatian karena keamanannya yang tinggi, dan toksisitas rendah dengan mangan dioksida ( $\text{MnO}_2$ ) sebagai material katoda utamanya.  $\text{MnO}_2$  memiliki berbagai struktur polimorfik yang dapat mempengaruhi kinerja baterai, dimana struktur polimorfik ini dapat dipengaruhi oleh konsentrasi prekursor. Pada penelitian ini digunakan  $\text{KMnO}_4$  dan  $\text{NH}_4\text{Br}$  sebagai prekursor untuk sintesis  $\text{MnO}_2$ /Carbon Cloth dengan variasi konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  dalam mengetahui pengaruhnya terhadap struktur polimorfik, morfologi dan performa elektrokimia ARZIB. Konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  yang digunakan adalah 0,2 mmol, 0,6 mmol, dan 1 mmol. Proses sintesis menggunakan metode microwave-assisted hydrothermal dengan daya 450-watt selama 25 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol terbentuk polimorf  $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$ , pada konsentrasi 0,6 mmol terbentuk polimorf  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , pada konsentrasi 1 mmol terbentuk polimorf  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ . Nilai performa elektrokimia terbaik didapatkan pada sampel dengan konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,6 mmol, dengan kapasitas spesifik hingga 104.5 mAh/g dan capacity fading sebesar 22% pada siklus ke 10. Coulombic efficiency pada siklus sepuluh lebih besar dari sampel lain hingga 99.79% membuktikan masa hidup yang baik.*

**Kata Kunci:** *zinc-ion battery, mangan dioksida, katoda, polimorf mangan dioksida*

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

**ANALYSIS OF THE EFFECT OF NH<sub>4</sub>Br  
CONCENTRATION ON THE SYNTHESIS PROCESS OF  
MnO<sub>2</sub>/CARBON CLOTH CATHODE ON ELECTRO-  
CHEMICAL PERFORMANCE OF AQUEOUS  
RECHARGEABLE ZINC-ION BATTERY (ARZIB)**

**Student Name** : Salsabila Nurjihan  
**NRP** : 02511740000101  
**Department** : Material and Metallurgical Engineering  
**Supervisor** : Lukman N., S.T.,M.Sc.(Eng).,Ph.D  
**Co-Supervisor** : Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T

**Abstract**

In recent years, aqueous rechargeable zinc-ion battery (ARZIB) has attracted quite a lot of attention due to its high safety and low toxicity with manganese dioxide (MnO<sub>2</sub>) as its main cathode material. MnO<sub>2</sub> has various polymorphic forms that can affect battery performance, where this polymorphic shape can be influenced by the concentration of precursors. In this study, KMnO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>Br were used as precursors for the synthesis of MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth with various concentrations of NH<sub>4</sub>Br in determining their effect on the polymorphic shape, morphology and electrochemical performance of ARZIB. The concentrations of NH<sub>4</sub>Br used were 0.2 mmol, 0.6 mmol, and 1 mmol. The synthesis process uses the microwave-assisted hydrothermal method with power of 450 watts for 25 minutes. The results showed that at the concentration of 0.2 mmol NH<sub>4</sub>Br an ε-MnO<sub>2</sub> polymorph was formed, at the concentration of 0.6 mmol an α-MnO<sub>2</sub> polymorph was formed, and at the concentration of 1 mmol a β-MnO<sub>2</sub> polymorph was formed. The best electrochemical performance values were obtained in samples with NH<sub>4</sub>Br 0.6 mmol, with a specific capacity of up to 104.5 mAh / g and a capacity loss of 22% on the 10th cycle. The coulombic efficiency over ten cycles is greater than that of other samples by up to 99.79% proving a good life span.

**Keywords:** *zinc-ion battery, manganese dioxide, cathode, polymorph manganese dioxide*

*(This page is intentionally left blank)*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur atas kehadiran Allah SWT atas rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian tugas akhir yang berjudul “**Analisis Pengaruh Variasi Konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  Pada Proses Sintesis Katoda  $\text{MnO}_2/\text{Carbon Cloth}$  Terhadap Performa Elektrokimia Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Battery (ARZIB)**” untuk memenuhi Mata Kuliah Tugas Akhir yang menjadi salah satu syarat kelulusan di Departemen Teknik Material, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Selama proses penelitian, penulis ingin mengucapkan rasa terima kasih kepada berbagai pihak yang telah membantu dan memberi dukungan kepada penulis, diantaranya adalah:

1. Allah SWT karena dengan rahmat dan kuasa-Nya penulis dapat menyelesaikan laporan tugas akhir ini dengan baik dan tepat waktu.
2. Orang tua Penulis yaitu Bapak Udin dan Ibu Yuyun. Berkat bantuan doa, spiritual dan finansial lah penulis bisa mengejar cita-citanya. Beserta adik – adik Penulis, Ariq dan Rafi, yang selalu memberikan dukungan dan motivasi.
3. Bapak Lukman Noerochim S.T.,M.Sc.(Eng).,Ph.D , selaku dosen pembimbing pertama yang telah membimbing dan memberikan banyak ilmu yang sangat berharga kepada penulis dalam pengerjaan Laporan Tugas Akhir.
4. Ibu Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T., selaku dosen pembimbing kedua yang telah membimbing dan memberikan banyak ilmu kepada penulis dalam pengerjaan Laporan Tugas Akhir.
5. Bapak Dr. Agung Purniawan, S.T., M.Eng, selaku dosen wali yang telah membimbing selama masa perkuliahan
6. Semua dosen dan tenaga pendidik yang ikut serta melancarkan proses penyelesaian tugas akhir.
7. Seluruh teman-teman dan pihak yang telah memberikan semangat serta partisipasi atas penulisan tugas akhir ini

Penulis berharap penelitian tugas akhir ini dapat bermanfaat bagi seluruh pihak. Penulis juga menyadari masih banyak

kekurangan dalam penulisan ini. Untuk itu, kritik dan saran yang membangun dari berbagai pihak sangat diharapkan.

Surabaya, 10 Februari 2021  
Penulis

Salsabila Nurjihan



*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## DAFTAR ISI

<b>LEMBAR PENGESAHAN</b> .....	<b>v</b>
<b>ABSTRAK</b> .....	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>x</b>
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR ISI</b> .....	<b>xvi</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	<b>xx</b>
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	<b>xxiv</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Perumusan Masalah .....	3
1.3 Batasan Masalah .....	4
1.4 Tujuan Penelitian .....	4
1.5 Manfaat Penelitian .....	4
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	<b>6</b>
2.1 Baterai Secara Umum .....	6
2.1.1 Parameter Baterai .....	8
2.1.2 Jenis-jenis Baterai.....	11
2.1.3 Prinsip Kerja Baterai Sekunder .....	12
2.2 Baterai Seng Sekunder .....	13
2.2.1 Elektrolit Baterai Zinc Sekunder .....	15
2.2.2 Mekanisme Kerja <i>Aqueous Rechargeable</i> <i>Zinc-ion Battery (ARZIB)</i> .....	17
2.3 Katoda <i>Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Battery</i> (ARZIB) .....	21
2.3.1 Katoda Mangan Dioksida .....	23
2.4 <i>Carbon Cloth</i> .....	27
2.4.1 Mekanisme Pertumbuhan $MnO_2$ Pada <i>Carbon Cloth</i> .....	29
2.5 Metode Hidrotermal.....	31
2.5.1 Metode <i>Microwave-assisted</i> Hidrotermal .....	32
2.6 Karakterisasi Material .....	34
2.6.1 XRD .....	34
2.6.2 SEM-EDX .....	36

2.7	Pengujian Performa Elektrokimia.....	37
2.7.1	<i>Cyclic Voltammetry</i> (CV).....	37
2.7.2	<i>Galvanostatic Charge – Discharge</i> (GCD).....	39
2.7.3	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (EIS).....	40
2.8	Penelitian Sebelumnya.....	42
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....</b>		<b>45</b>
3.1	Diagram Alir.....	45
3.1.1	Diagram Alir Sintesis Katoda MnO <sub>2</sub> /Carbon Cloth.....	45
3.1.2	Diagram Alir <i>Assembly</i> ARZIB.....	46
3.2	Bahan Penelitian.....	47
3.3	Alat Penelitian.....	47
3.4	Metode Penelitian.....	48
3.4.1	Preparasi <i>carbon cloth</i> .....	48
3.4.2	Preparasi Prekursor.....	49
3.4.3	Proses <i>Microwave Assisted Hydrothermal</i> .....	50
3.4.4	Preparasi Anoda.....	50
3.4.5	Proses <i>Assembly Battery</i> .....	50
3.5	Pengujian.....	51
3.5.1	XRD.....	51
3.5.2	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM).....	53
3.5.3	<i>Cyclic Voltametry</i> (CV).....	54
3.5.4	<i>Galvanostatic Charge Discharge</i> .....	55
3.5.5	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (EIS).....	56
3.6	Rancangan Penelitian.....	58
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>		<b>60</b>
4.1	Hasil Sintesis MnO <sub>2</sub> /Carbon Cloth.....	60
4.2	Pengujian Karakterisasi.....	62
4.2.1	Analisa Hasil Karakterisasi <i>X-ray</i> <i>Diffraction</i> (XRD).....	63
4.2.2	Analisa Hasil Karakterisasi <i>Scanning</i> <i>Electron Microscopy</i> (SEM).....	70
4.3	Pengujian Performa Elektrokimia.....	73

4.3.1	Analisa Hasil Pengujian <i>Cyclic Voltammetry (CV)</i> .....	73
4.3.2	Analisa Hasil Pengujian <i>Galvanostatic Charge Discharge (GCD)</i> .....	79
4.3.3	Analisa Hasil Pengujian <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)</i> .....	85
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....</b>		<b>90</b>
5.1	Kesimpulan .....	90
5.2	Saran .....	90
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>		<b>92</b>
<b>LAMPIRAN .....</b>		<b>98</b>
<b>UCAPAN TERIMA KASIH.....</b>		<b>110</b>
<b>BIODATA PENULIS .....</b>		<b>111</b>

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b> Komponen Baterai <sup>11</sup> .....	7
<b>Gambar 2.2</b> Mekanisme <i>Self-discharging</i> <sup>15</sup> .....	11
<b>Gambar 2.3</b> Komponen Baterai Primer <sup>16</sup> .....	12
<b>Gambar 2.4</b> Mekanisme <i>Discharge</i> <sup>17</sup> .....	13
<b>Gambar 2.5</b> Mekanisme <i>Charge</i> <sup>17</sup> .....	13
<b>Gambar 2.6</b> Mekanisme kerja baterai <i>zinc-ion</i> sekunder <sup>2</sup> .....	14
<b>Gambar 2.7</b> Mekanisme penyisipan dan pelepasan Zn <sup>2+</sup> <sup>14</sup> .....	18
<b>Gambar 2.8</b> Kurva <i>charge</i> dan <i>discharge</i> sel Zn/MnO <sub>2</sub> @CFP pada laju yang berbeda <sup>25</sup> .....	19
<b>Gambar 2.9</b> Diagram menunjukkan penyisipan dari H <sup>+</sup> dan Zn <sup>2+</sup> layer MnO <sub>2</sub> <sup>26</sup> .....	20
<b>Gambar 2.10</b> (a) <i>Energy density</i> dan <i>power density</i> dari katoda baterai <i>zinc-ion</i> , (b) Kelebihan dan kekurangan dari beberapa material katoda baterai <i>zinc-ion</i> <sup>32</sup> .....	23
<b>Gambar 2.11</b> Struktur kristal α-MnO <sub>2</sub> <sup>33</sup> .....	24
<b>Gambar 2.12</b> Struktur kristal β-MnO <sub>2</sub> <sup>33</sup> .....	25
<b>Gambar 2.13</b> Struktur kristal γ-MnO <sub>2</sub> <sup>33</sup> .....	25
<b>Gambar 2.14</b> Struktur kristal Λ-MnO <sub>2</sub> <sup>33</sup> .....	26
<b>Gambar 2.15</b> Struktur kristal δ-MnO <sub>2</sub> <sup>33</sup> .....	26
<b>Gambar 2.16</b> Struktur kristal ε-MnO <sub>2</sub> <sup>33</sup> .....	27
<b>Gambar 2.17</b> (a) Gambar <i>carbon cloth</i> , (b) Hasil SEM <i>carbon cloth</i> tanpa perlakuan <sup>22</sup> .....	28
<b>Gambar 2.18</b> Mekanisme pengendapan MnO <sub>2</sub> pada <i>carbon cloth</i> <sup>36</sup> .....	30
<b>Gambar 2.19</b> Mekanisme pertumbuhan MnO <sub>2</sub> <i>nanowire</i> <sup>39</sup> .....	30
<b>Gambar 2.20</b> Skema proses hidrotermal menggunakan <i>microwave</i> : (1) <i>microwave oven</i> , (2) <i>microwave power control line</i> , (3) <i>idealized microwave radiation</i> , (4) <i>pressure sealed reaction vessel</i> , (5) <i>temperature sensor</i> , (6) <i>temperature control line</i> , (7) <i>pressure gauge</i> ,	

	(8) <i>pressure control line</i> , (9) <i>reactants in solution</i> , dan (10) <i>control line</i> <sup>41</sup> .....	34
<b>Gambar 2.21</b>	Pola XRD MnO <sub>2</sub> <i>nanowire</i> pada <i>carbon cloth</i> <sup>8</sup> .....	35
<b>Gambar 2.22</b>	Hasil SEM MnO <sub>2</sub> <i>nanowires</i> @CC dengan berbagai perbesaran yang berbeda <sup>36</sup> .....	37
<b>Gambar 2.23</b>	Hasil uji <i>cyclic voltammetry</i> <sup>8</sup> .....	38
<b>Gambar 2.24</b>	Hasil uji <i>charge-discharge</i> ; (a) kurva GCD pada densitas arus yang berbeda, (b) <i>cycling retention</i> MnO <sub>2</sub> @CC <sup>36</sup> .....	39
<b>Gambar 2.25</b>	Spektrum EIS dari elektroda MnO <sub>2</sub> @CC sebelum dan setelah 10.000 siklus <sup>36</sup> .....	41
<b>Gambar 3.1</b>	Diagram alir sintesis katoda MnO <sub>2</sub> /Carbon Cloth .....	45
<b>Gambar 3.2</b>	Diagram alir <i>assembly</i> ARZIB .....	46
<b>Gambar 3.3</b>	<i>Carbon cloth</i> setelah dikeringkan .....	49
<b>Gambar 3.4</b>	Proses pengadukan prekursor.....	49
<b>Gambar 3.5</b>	Anoda Zn foil.....	50
<b>Gambar 3.6</b>	<i>Coin cell</i> CR2032.....	51
<b>Gambar 3.7</b>	Instrumen XRD.....	52
<b>Gambar 3.8</b>	Skema Kerja Alat XRD <sup>49</sup> .....	53
<b>Gambar 3.9</b>	Skema Uji SEM <sup>50</sup> .....	54
<b>Gambar 3.10</b>	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM) .....	54
<b>Gambar 3.11</b>	Alat Uji CV .....	55
<b>Gambar 3.12</b>	Instrumen Neware Coin Cell Battery Tester.....	56
<b>Gambar 3.13</b>	Kurva <i>Impedance</i> <sup>51</sup> .....	58
<b>Gambar 4.1</b>	Hasil sintesis MnO <sub>2</sub> /Carbon Cloth; (a) NH <sub>4</sub> Br 0,2 mmol, (b) NH <sub>4</sub> Br 0,6 mmol, (c) NH <sub>4</sub> Br 1 mmol.....	62
<b>Gambar 4.2</b>	Hasil karakterisasi XRD Sampel.....	64
<b>Gambar 4.3</b>	Hasil karakterisasi XRD ε-MnO <sub>2</sub> /Carbon Cloth .....	65
<b>Gambar 4.4</b>	Hasil Karakterisasi XRD α-MnO <sub>2</sub> /Carbon Cloth 1:3 .....	67

<b>Gambar 4.5</b>	Hasil Karakterisasi XRD $\beta$ -MnO <sub>2</sub> /Carbon Cloth 1:5 .....	69
<b>Gambar 4.6</b>	Grafik Hasil Pengujian <i>Cyclic Voltammetry</i> .....	74
<b>Gambar 4.7</b>	Grafik hasil pengujian <i>cyclic voltammetry</i> dengan variasi konsentrasi NH <sub>4</sub> Br (a) 0,2 mmol, (b) 0,6 mmol dan .....	76
<b>Gambar 4.8</b>	Grafik Hasil Pengujian <i>Galvanostatic Charge-Discharge</i> dengan variasi konsentrasi NH <sub>4</sub> Br (a) 0,2 mmol, (b) 0,6 mmol dan (c) 1 mmol .....	80
<b>Gambar 4.9</b>	Grafik perbandingan kapasitas spesifik awal sampel.....	82
<b>Gambar 4.10</b>	Perbandingan <i>coulombic efficiency</i> sampel.....	83



*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 2.1</b>	Perbandingan Karakteristik Ion Baterai <sup>18</sup> .....	15
<b>Tabel 2.2</b>	Perbandingan kapasitas spesifik dan kapasitas penyimpanan MnO <sub>2</sub> <i>nanowires</i> @CC dengan material elektroda lain <sup>35</sup> .....	29
<b>Tabel 2.3</b>	Perbandingan antara metode hidrotermal, <i>microwave</i> , dan <i>microwave-assisted</i> hidrotermal <sup>42</sup> .....	33
<b>Tabel 2.4</b>	Nilai dari setiap elemen sirkuit di sirkuit ekivalen <sup>35</sup> .....	42
<b>Tabel 3.1</b>	Tabel pengujian MnO <sub>2</sub> /Carbon Cloth .....	58
<b>Tabel 4.1</b>	Hasil perbandingan <i>mass loading</i> MnO <sub>2</sub> /Carbon Cloth setelah proses pengeringan dengan variasi penambahan NH <sub>4</sub> Br .....	61
<b>Tabel 4.2</b>	Parameter Kisi $\epsilon$ -MnO <sub>2</sub> /Carbon Cloth 1:1 .....	66
<b>Tabel 4.3</b>	Parameter Kisi $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /Carbon Cloth 1:3 .....	68
<b>Tabel 4.4</b>	Parameter Kisi $\beta$ -MnO <sub>2</sub> /Carbon Cloth 1:3 .....	70
<b>Tabel 4.5</b>	Perbandingan parameter <i>Cyclic Voltammetry</i> .....	77
<b>Tabel 4.6</b>	Perbandingan jumlah perpindahan elektron sampel .....	78
<b>Tabel 4.7</b>	Perbandingan kapasitas spesifik dan <i>capacity fading</i> .....	81
<b>Tabel 4.8</b>	Perbandingan nilai R <sub>s</sub> dan R <sub>ct</sub> sampel .....	88

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Kebutuhan energi dunia setiap tahun semakin meningkat. Sedangkan persediaan sumber energi yang utama dipakai saat ini yaitu bahan bakar fosil terus menipis. Krisis energi terjadi akibat kesenjangan kebutuhan dan persediaan sumber energi tersebut<sup>1</sup>. Peningkatan permintaan akan bahan bakar fosil ini juga diakibatkan karena terus bertambahnya jumlah populasi manusia. Dimana tingkat ketergantungan manusia terhadap bahan bakar fosil sangat tinggi. Tetapi hal tersebut berbanding terbalik dengan lamanya pembaharuan kembali bahan bakar fosil. Dengan kenyataan yang ada, media penyimpanan energi menjadi hal terpenting saat ini. Berbagai upaya dilakukan, seperti menggunakan energi listrik, etanol, fuel cell, hybrid, sel surya, maupun baterai lithium. Sejak keberhasilan LIB komersial oleh Perusahaan Sony pada tahun 1990, baterai *rechargeable lithium-ion* (LIB) mendominasi pasar energi, mulai dari perangkat elektronik genggam dan kendaraan listrik hingga *smart grid system*. Namun, potensi masalah keamanan, biaya yang tinggi, dan persediaan lithium (Li) yang terbatas masih menjadi tantangan yang signifikan untuk keberlangsungan penggunaan LIB<sup>2</sup>.

Oleh karena itu, para peneliti mengalihkan perhatiannya pada baterai sekunder multivalent-ion, seperti baterai *rechargeable zinc-ion* (RZIBs), baterai magnesium-ion, baterai kalsium-ion, dan baterai aluminium-ion. Diantara baterai yang telah disebutkan, RZIB memiliki keunggulan khusus dalam beberapa aspek diantaranya; pertama, *zinc* secara alami melimpah, tidak mahal, dan tidak beracun. Kedua, sebagai anoda, *zinc* memiliki gravimetri tinggi ( $820 \text{ mAhg}^{-1}$ ) dan kapasitas volumetrik yang besar ( $5855 \text{ mAh cm}^{-3}$ ). Selain itu, *zinc* juga dapat digunakan dalam elektrolit yang bersifat *aqueous* maupun organik. Seng tidak hanya memiliki potensi redoks yang rendah ( $0,76 \text{ V}$  vs hidrogen standar elektroda) dibandingkan dengan anoda logam lain dalam elektrolit *aqueous*,

tetapi juga mekanisme transfer dua elektron selama *cycling* menyebabkan seng memiliki densitas yang tinggi. RZIB juga merupakan solusi hemat biaya untuk aplikasi stasioner dalam jangka panjang<sup>3</sup>. Namun, meskipun RZIBs memiliki beberapa keunggulan yang luar biasa, pada sebagian besar RZIB, kapasitas spesifik, stabilitas siklus dan kemampuan laju dibatasi oleh bahan katoda. Mengembangkan bahan katoda dengan kinerja elektrokimia yang luar biasa sangat penting dan menjadi tantangan utama yang harus diatasi.

Telah banyak dilakukan penelitian tentang material yang tepat sebagai katoda dari baterai zinc-ion. *Prussian blue*, *vanadium-based oxides*, dan *mangan-based oxides* ( $MnO_x$ ) merupakan beberapa material yang digunakan sebagai katoda ARZIBs<sup>4</sup>. Mangan Dioksida ( $MnO_2$ ) adalah salah satu oksida mangan yang paling stabil dengan properti fisik dan kimia yang sangat baik pada temperatur lingkungan dan telah banyak digunakan sebagai bahan katoda dari berbagai baterai, seperti baterai zinc-manganese, baterai lithium-ion dan superkapasitor, karena aktif secara elektrokimia, ramah lingkungan, dan relatif murah. Banyak struktur polimorfik  $MnO_2$ , seperti  $\alpha$ - $MnO_2$ ,  $\beta$ - $MnO_2$ ,  $\gamma$ - $MnO_2$ ,  $\varepsilon$ - $MnO_2$ ,  $\delta$ - $MnO_2$  dan *todorokite-type*  $MnO_2$  yang telah digunakan dalam material katoda dari RZIBs dengan masing – masing struktur mempunyai karakteristiknya sendiri<sup>5</sup>.

Dalam penelitian oleh Gao dkk<sup>6</sup> telah dilakukan sintesis  $MnO_2$  dengan pengaruh konsentrasi  $NH_4Cl$  (1 mmol, 3mmol dan 5mmol). Didapatkan morfologi  $MnO_2$  berbentuk *nanowire* yang ukurannya semakin pendek dan lebar dengan bertambahnya konsentrasi  $NH_4Cl$ . Panjang *nanowire* yang diperoleh adalah 6000 hingga 10000 nm dan diameter bervariasi dari 10 hingga 30 nm.  $NH_4Cl$  sendiri diketahui adalah garam yang bersifat sebagai pereduksi ringan yang berasal dari kation basa lemah  $NH_4^+$  dan anion asam kuat  $Cl^-$  golongan halogen (VIIA). Dari penelitian ini, dapat diketahui bahwa konsentrasi anion pada  $NH_4Cl$  mempengaruhi morfologi dari  $MnO_2$ . Pada tahun 2016, Wang dkk<sup>7</sup> melakukan sintesis  $MnO_2$  dengan pengaruh konsentrasi  $NH_4Cl$  (3

mmol dan 8 mmol) dan pengaruh konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (1 mmol dan 2 mmol). Dari hasil penelitian ini, didapatkan polimorfik  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  berbentuk *nanowire* berdiameter 30 nm – 50 nm dari penggunaan prekursor  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Sedangkan, pada saat sintesis  $\text{MnO}_2$  menggunakan prekursor  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  didapatkan fasa  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  dengan morfologi *nanoplates*. Dari hasil penelitian ini, dapat diketahui bahwa polimorfik dan morfologi  $\text{MnO}_2$  dapat berubah seiring dengan perubahan anion yang digunakan.

Menurut Corpuz<sup>8</sup>, polimorfik dan morfologi  $\text{MnO}_2$  akan mempengaruhi kinerja baterai *zinc* sekunder. Sehingga, perlu diadakan penelitian lebih lanjut. Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan, konsentrasi anion pada precursor dapat mempengaruhi polimorfik dan morfologi  $\text{MnO}_2$ . Sehingga, pada penelitian ini, peneliti akan melakukan analisa terkait pengaruh konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  terhadap polimorfik dan morfologi  $\text{MnO}_2$ . Peneliti memilih  $\text{NH}_4\text{Br}$  dikarenakan memiliki kesamaan dengan  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , dimana  $\text{NH}_4^+$  menjadi faktor utama dalam kestabilan fasa  $\text{MnO}_2$  dan anion  $\text{Cl}^-$  dan  $\text{Br}^-$  merupakan anion dari golongan VIIA yang reaktif, dengan elektronegativitas masing masing adalah 2.8 dan 2.74. Selain morfologi, akan dilakukan pengujian menggunakan *cyclic voltametri*, *charge/discharge* dan *electrochemical impedance spectroscopy* untuk mengetahui performa elektrokimia ARZIB.

## 1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dibahas, perumusan masalah yang akan diidentifikasi sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh variasi konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  terhadap struktur polimorfik  $\text{MnO}_2$  ?
2. Bagaimana pengaruh variasi konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  terhadap morfologi  $\text{MnO}_2$  ?
3. Bagaimana pengaruh variasi konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  terhadap performa elektrokimia baterai *aqueous rechargeable zinc-ion* (ARZIB) ?

---

### 1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian digunakan untuk mengasumsikan parameter konstanta yang pengaruhnya dianggap sangat kecil bagi proses penelitian ini sehingga dapat diabaikan. Adapun batasan masalah yang dimaksud adalah sebagai berikut:

1. Temperatur *microwave-assisted* hidrotermal dianggap konstan
2. Prekursor yang digunakan dianggap murni tanpa pengotor

### 1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini diantaranya ialah:

1. Menganalisis pengaruh variasi konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  terhadap struktur polimorfik  $\text{MnO}_2$
2. Menganalisis pengaruh variasi konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  terhadap morfologi  $\text{MnO}_2$
3. Menganalisis pengaruh variasi konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  terhadap performa elektrokimia baterai *aqueous rechargeable zinc-ion* (ARZIB)

### 1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut:

1. Hasil dari penelitian ini akan memberikan informasi terkait dengan pengaruh variasi konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  terhadap struktur polimorfik dan morfologi  $\text{MnO}_2$  beserta performa elektrokimia baterai *aqueous rechargeable zinc-ion* (ARZIB)
  2. Hasil penelitian ini akan memberikan rekomendasi untuk penelitian selanjutnya dengan topik terkait dengan pemilihan katoda baterai zinc-ion tanpa *binder*
-



*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

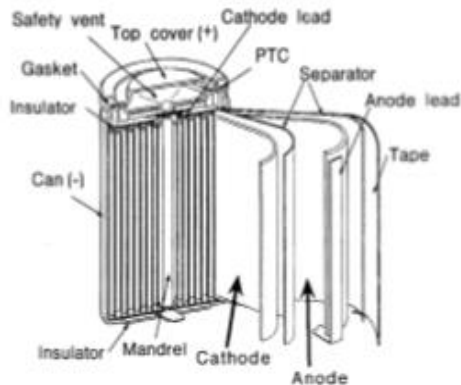
#### **2.1 Baterai Secara Umum**

Baterai merupakan sebuah alat yang berfungsi untuk menyimpan energi, lalu mengubah energi kimia yang terkandung tersebut secara langsung diubah menjadi energi listrik melalui proses elektrokimia untuk digunakan pada berbagai aplikasi. Terdapat berbagai jenis baterai, namun secara umum dibagi kedalam tiga kelas, yaitu baterai primer yang hanya dapat dipakai sekali saja; baterai sekunder, baterai yang dapat diisi ulang dandikembalikan pada kondisi current flow selnya; dan baterai khusus, yang didesain untuk memenuhi kebutuhan khusus. Pada sebuah baterai isi ulang, proses pengisian dapat dilakukan secara bolak balik (reversible). Reaksi seperti ini melibatkan transfer elektron dari suatu material ke material lain melalui sirkuit listrik. Baterai tersusun atas beberapa sel elektrokimia yang tersusun baik secara seri maupun parallel, tergantung dari tegangan dan kapasitas yang ingin dihasilkan<sup>9</sup>. Komponen baterai, baik komponen aktif dan non aktif, terdiri dari:

1. Elektroda negatif/ anoda, yaitu elektroda yang melepaskan elektron ke rangkaian luar serta mengalami proses oksidasi pada proses elektrokimia
2. Elektroda positif/ katoda, yaitu elektroda yang menerima elektron dari rangkaian luar serta mengalami proses reduksi pada proses elektrokimia
3. Penghantar ion/ elektrolit, yaitu media transfer ion yang bergerak dari anoda ke katoda dalam sel baterai saat penggunaan. Fisik elektrolit umumnya berupa cairan/ larutan dimana molekul garam larut didalamnya<sup>10</sup>
4. Separator, yaitu material berpori yang terletak di antara anoda dan katoda dan diaplikasikan sebagai penjamin faktor keamanan baterai. Karakteristik yang penting untuk dijadikan separator pada baterai yaitu bersifat insulator, memiliki hambatan listrik yang kecil, kestabilan mekanik

(tidak mudah rusak), memiliki sifat hambatan kimiawi untuk tidak mudah terdegradasi dengan elektrolit serta memiliki ketebalan lapisan yang seragam atau sama diseluruh permukaan.

5. *Current collector* digunakan untuk menyediakan transfer elektron yang efisien. Biasanya *copper foil* dan *aluminium foil* yang berukuran tipis digunakan sebagai *current collector*. *Current collector* juga harus dapat menghilangkan panas dari elektroda.
6. Casing bertujuan untuk memberikan stabilitas mekanis dan mencegah pengaruh dari luar. Casing juga melindungi elektrolit cair agar tidak menguap. Bahan casing umumnya terbuat dari bahan plastik atau logam.



**Gambar 2.1** Komponen Baterai <sup>11</sup>

Pemilihan kombinasi material katoda dan anoda dilakukan sedemikian rupa hingga didapatkan beda potensial yang tinggi. Pemilihan material elektroda dengan kapasitas listrik yang besar sangat diperlukan untuk dapat menghasilkan sel baterai dengan power yang memadai. Mengingat elektron akan dilepaskan/ terima oleh elektroda saat pengoperasian baterai, maka material katoda dan anoda juga harus bersifat elektron konduktif. Berbeda dengan

material elektrolit yang merupakan media transfer ion, material ini harus bersifat ion konduktif semata. Sifat terakhir ini diperlukan agar tidak terjadi hubungan pendek antara katoda dan anoda yang menyebabkan terbuangnya energi listrik yang tersimpan berupa panas<sup>12</sup>.

### 2.1.1 Parameter Baterai

Pada baterai terdapat berbagai parameter yang digunakan untuk mempengaruhi kinerja baterai<sup>13</sup>, diantaranya adalah:

1. Tegangan

Agar sebuah baterai atau sel dapat mengalirkan arus listrik, antara anoda dan katoda harus terdapat beda potensial. Beda potensial ini dapat disebut sebagai tegangan baterai atau sel. Ada dua jenis tegangan pada baterai yaitu tegangan sel terbuka (OCV) dan tegangan sel tertutup (CCV). Tegangan rangkaian terbuka adalah tegangan baterai saat tidak diberi beban sedangkan tegangan rangkaian yang tertutup adalah tegangan baterai saat diberi beban. Pada beberapa sistem baterai, OCV dapat digunakan untuk menentukan secara kasar keadaan muatan baterai (*state of charge/SOC*). SOC adalah persentase kapasitas baterai yang tersimpan terhadap kapasitas maksimal baterai. Tegangan sel saat diberi beban, tegangan rangkaian tertutup, besarnya tergantung pada arus, keadaan muatan, umur baterai, dan lama penyimpanan<sup>14</sup>. CCV dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 2.1.

$$CCV = OCV - (arus \times resistansi \ internal) \quad (2.1)$$

2. Kapasitas

Kapasitas sebuah baterai atau sel adalah banyak muatan yang tersedia dan diungkapkan dalam satuan *ampere-hour*. Ampere adalah unit satuan untuk arus listrik yang didefinisikan sebagai banyak muatan yang melalui sebuah

konduktor dalam satu detik. Besarnya kapasitas baterai ini dipengaruhi oleh banyaknya material aktif elektrolit dan luas pelat. Kapasitas baterai diukur dengan cara melepaskan muatan dengan arus konstan hingga mencapai tegangan terminalnya. Pengukuran ini dilakukan pada temperatur konstan yaitu pada temperatur normal  $25^{\circ}\text{C}$ . Kapasitas baterai berubah-ubah tergantung pada tingkat pelepasan muatan. Semakin tinggi tingkat pelepasan muatan maka semakin rendah kapasitas sel. Semakin rendah tingkat pelepasan muatan, semakin tinggi kapasitas baterai. Titik parameter lain yang mempengaruhi kapasitas baterai adalah keadaan muatan dan riwayat baterai, seperti lama penyimpanan yang terdahulu. kedalaman pelepasan muatan (*depth of discharge*) merupakan parameter yang sangat penting untuk menentukan banyaknya siklus pengisian yang dapat baterai capai. Titik kedalaman pelepasan muatan (COD) adalah persentase kapasitas muatan yang dilepas terhadap kapasitas baterai maksimal.

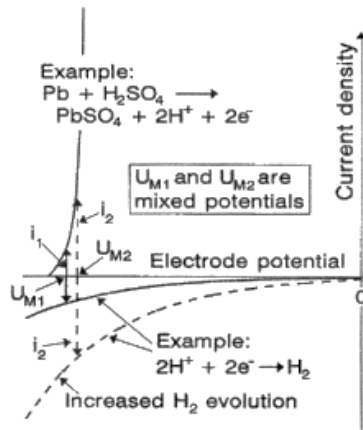
### 3. Resistansi Internal

Resistansi internal baterai berhubungan dengan kemampuan baterai untuk menangani beban tertentu dan menentukan besar daya keluaran dari baterai. Syarat umum dari resistansi internal ini adalah resistansi internal arus searah harus jauh lebih rendah dari resistansi dari beban, jika tidak maka tegangan turun yang diakibatkan oleh arus yang dibutuhkan akan mencapai batasan baterai lebih cepat. Resistansi internal tergantung pada penggunaan baterai dan keadaan muatan baterai tersebut. Semakin mendekati akhir pelepasan muatan maka akan semakin besar resistansi internalnya. Metode yang paling sering digunakan dalam menentukan resistansi internal adalah dengan metode arus searah. Saat baterai diberi beban dengan arus  $i_1$  maka akan didapatkan beban tegangan sebesar  $v_1$ . Kemudian arus akan naik menjadi  $i_2$

dan tegangan akan turun menjadi  $v_2$ . Sehingga besar resistansi internal dapat diukur dengan persamaan 2.2.

$$R_i = \frac{V_2 - V_1}{i_2 - i_1} = \frac{\Delta V}{\Delta i} \quad (2.2)$$

4. Densitas energi dan kerapatan energi  
Energi spesifik, atau densitas energi gravimetri, menentukan kapasitas baterai dalam berat (Wh / kg); densitas energi, atau densitas energi volumetrik, mencerminkan volume dalam liter (Wh / l). Semakin tinggi energi spesifik maka semakin ringan baterai tersebut sedangkan semakin tinggi kerapatan energi baterai maka semakin kecil baterai tersebut.
5. Temperatur operasi  
Pada umumnya sel baterai mengalami penurunan kinerja pada suhu lebih besar dari 25°C, Kinerja suatu baterai menunjukkan kemampuan yang lebih baik jika berada dibawah suhu kritis. Dimana penurunan paling cepat terjadi ketika baterai telah mencapai temperatur diatas 55°C<sup>15</sup>.
6. *Self-discharge*  
*Self-discharge* merupakan hilangnya muatan sedikit demi sedikit pada elektroda positif atau negatif saat baterai tidak digunakan (rangkaiian terbuka). Salah satu penyebab *self discharging* adalah penurunan sedikit demi sedikit kondisi oksidasi pada elektroda positif. Pada Gambar 2.2 ditunjukkan mekanisme pelepasan muatan yang mengakibatkan *self-discharging*.



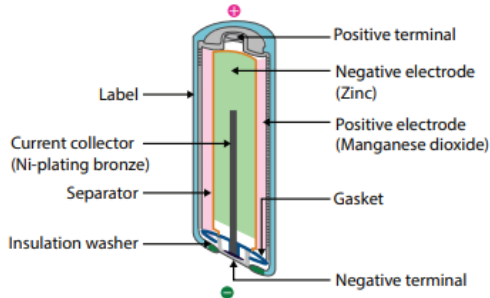
Gambar 2.2 Mekanisme *Self-discharging* <sup>16</sup>

### 2.1.2 Jenis-jenis Baterai

Saat ini terdapat dua jenis baterai yang digunakan yaitu baterai primer dan baterai sekunder.

#### a. Baterai primer

Baterai primer hanya digunakan dalam pemakaian sekali saja. Pada waktu baterai dipakai, material dari salah satu elektroda menjadi larut dalam elektrolit dan tidak dapat dikembalikan dalam keadaan semula dengan komposisi komponen baterai seperti pada Gambar 2.3. Sehingga ketika keadaan baterai habis (*fully discharge*), baterai tidak dapat dipakai kembali. Beberapa contoh baterai jenis ini adalah baterai seng-karbon (baterai kering), baterai alkalin dan baterai merkuri<sup>17</sup>.



**Gambar 2.3** Komponen Baterai Primer <sup>18</sup>.

b. Baterai sekunder

Baterai sekunder adalah baterai yang dapat digunakan kembali dan kembali dimuati. Kemampuan diisi ulang baterai sekunder bervariasi antara 100-500 kali (satu siklus adalah satu kali *charging* dan *discharging*). Beberapa contoh baterai sekunder adalah baterai Litium-ion, baterai Ni-Cd, dan baterai *rechargeable zinc-ion*<sup>19</sup>.

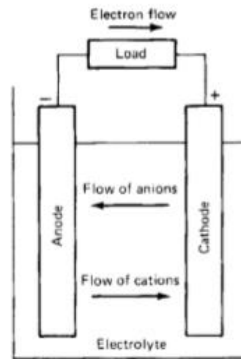
### 2.1.3 Prinsip Kerja Baterai Sekunder

Secara umum mekanisme kerja baterai sekunder adalah *discharge* dan *charge*

1. *Discharge*

Ketika sel terhubung ke beban eksternal, elektron akan mengalir dari elektroda negatif (anoda) yang teroksidasi melalui beban eksternal, ke katoda dimana elektron diterima katoda seperti ditunjukkan pada Gambar 2.4.

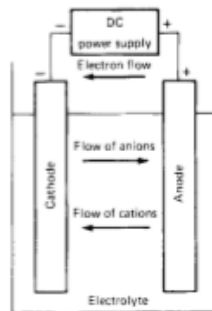




**Gambar 2.4** Mekanisme *Discharge* <sup>20</sup>.

## 2. *Charge*

Selama pengisian ulang (*charging*) pada sel sekunder, arah aliran arus berlawanan dengan proses *discharging* dan oksidasi terjadi pada elektroda positif (katoda) sedangkan reduksi pada elektroda negatif (anoda), seperti ditunjukkan pada Gambar 2.5.



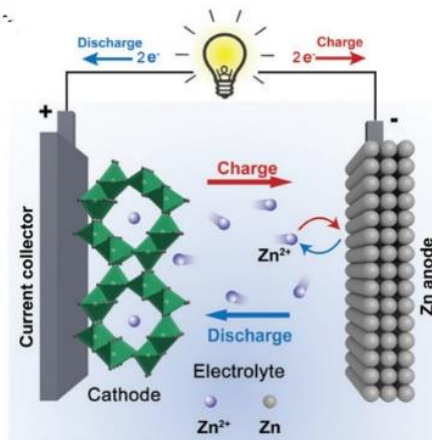
**Gambar 2.5** Mekanisme *Charge* <sup>20</sup>

## 2.2 Baterai Seng Sekunder

Teknologi baterai terus berubah dan berkembang setiap tahunnya, karena semakin banyak industri dan individu yang beralih pada teknologi yang lebih ramah lingkungan dalam sumber energi mereka. Karena ketergantungan global pada bahan bakar

fosil perlahan-lahan berkurang, terdapat perhatian yang lebih besar pada sumber daya yang lebih bersih dan metode untuk menyimpan dan mengangkut tenaga tersebut. Teknologi baterai adalah bagian besar dari revolusi energi global ini<sup>1</sup>.

Baterai *zinc* adalah pilihan yang menguntungkan dibandingkan baterai berbasis lithium, yang telah mendominasi pasar selama bertahun-tahun di berbagai bidang, terutama pada industri kendaraan listrik dan perangkat elektronik bertenaga baterai lainnya. Seng adalah logam yang paling melimpah keempat di dunia, sehingga biayanya rendah, menjadikan seng bahan yang sangat menarik untuk digunakan dalam baterai. Baterai berbasis seng telah ada sejak tahun 1930-an, tetapi baru sekarang mereka menjadi pusat perhatian di bidang energi, otomotif, dan industri lainnya. Baterai *zinc ion* (disingkat ZIB) menggunakan ion seng ( $Zn^{2+}$ ) sebagai pembawa muatan. Secara khusus, ZIB memanfaatkan Zn sebagai anoda, bahan interkalasi Zn sebagai katoda, dan elektrolit yang mengandung  $Zn^{17}$ .



**Gambar 2.6** Mekanisme kerja baterai *zinc-ion* sekunder<sup>2</sup>.

Dalam hal ini, baterai zinc-ion sekunder memiliki keunggulan luar biasa lainnya karena pemanfaatan anoda logam

Zn. Tabel 2.1 menunjukkan perbandingan karakteristik ion  $Zn^{2+}$  dengan ion lain yang digunakan pada berbagai baterai. Properti anoda Zn termasuk: biaya rendah dikarenakan jumlah zinc yang banyak dan dapat melakukan produksi skala besar, non-toksistas, kapasitas teoritis tinggi (820 mAh/g), potensi redoks yang relatif rendah (0,76 V vs. standar elektroda hidrogen [SHE]), dan stabilitas elektrokimia di air.

**Tabel 2.1** Perbandingan Karakteristik Ion Baterai <sup>12</sup>

Element	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Jari-jari Ion (A)	0.76	1.02	1.38	0.72	0.74
Jari-jari ion terhidrasi (A)	3.82	3.58	3.31	4.28	4.30
Massa Atom Relatif (g/mol)	6.94	23.00	39.10	24.31	65.38
Potensial Standar (V vs. SHE)	-3.04	-2.71	-2.93	-2.37	-0.76
Kapasitas spesifik teori (mAh/g)	3.862	1.166	685	2.205	820
Kapasitas spesifik volume (mAh/cm <sup>3</sup> )	2.061	1.129	610	3.834	5.851

### 2.2.1 Elektrolit Baterai Zinc Sekunder

Elektrolit yang digunakan dalam RZIB biasanya dibagi menjadi dua bagian, yaitu, *aqueous* (netral dan basa) dan *non-aqueous* (organik dan *solid-state*) elektrolit <sup>21</sup>.

#### 1. Elektrolit *non-aqueous*

Elektrolit organik banyak digunakan untuk baterai lithium ion tetapi kontribusinya relatif kecil untuk baterai seng. Umumnya, baterai Zn sekunder dengan elektrolit *non-*

*aqueous* memiliki beberapa keunggulan yaitu; toksisitas rendah, konduktivitas ion yang tinggi dalam elektrolit organik, dan pelarut organik yang tidak mudah menguap. Selain elektrolit organik, elektrolit berbasis film tipis atau polimer padat dapat lebih menguntungkan dibandingkan elektrolit nonkonvensional dalam baterai seng. Elektrolit ini menawarkan umur baterai yang lebih lama, kisaran suhu pengoperasian yang tinggi, dan kemampuan *recharge* yang baik. Selain itu, elektrolit berbasis polimer padat memiliki banyak keunggulan dibandingkan elektrolit cair atau padat konvensional, dikarenakan baterai bebas bocor, kekuatan mekanik bagus, penanganan mudah, properti korosi rendah, dan masa pakai baterai yang baik. Kerugian utama dari elektrolit *non-aqueous* adalah kelarutan garam Zn yang rendah dan terjadinya pembentukan lapisan pasif antara elektroda dan elektrolit <sup>22</sup>.

## 2. Elektrolit *aqueous*

Dalam baterai konvensional, kombinasi elektrolit *aqueous* dengan anoda zinc telah banyak dilakukan dikarenakan dapat mendapatkan kombinasi sifat spesifik yang menarik seperti kinetika elektrokimia cepat, elektrokimia reversibel yang melekat, kelarutan tinggi garam seng, kinerja bagus, dan aksesibilitas elektroda positif tidak beracun, dan tahan lama <sup>23</sup>. Jenis elektrolit ini juga menawarkan berbagai manfaat pada baterai seng sekunder, yaitu kinetika reaksi cepat, kapasitas yang lebih tinggi, dan tegangan operasi yang tinggi dibandingkan dengan elektrolit yang bersifat asam dan netral. Umumnya, sebagian besar elektrolit, yang digunakan dalam baterai, mengandung larutan alkali encer seperti; kalium hidroksida (KOH), litium hidroksida (LiOH), dan natrium hidroksida (NaOH). Tetapi, elektrolit *aqueous* alkali mempunyai beberapa kelemahan seperti terjadinya disolusi *zinc*, evaporasi elektrolit, dan pengendapan karbonat. Diketahui bahwa elektrolit mempengaruhi performa elektrokimia dari baterai,

sehingga, banyak penelitian telah dilakukan pada sistem elektrolit untuk meningkatkannya kinerja ARZIB. Elektrolit *aqueous* netral diketahui memiliki beberapa keuntungan dibandingkan elektrolit *aqueous* alkali, diantaranya; penurunan pembentukan dendrit seng; Mengurangi korosi anoda seng, yang menguntungkan untuk mempertahankan stabilitas *cycling*, murah, dan keamanannya lebih tinggi daripada elektrolit organik<sup>24</sup>.

Elektrolit *aqueous* netral tidak menghasilkan produk sampingan yang diproduksi di *aqueous* alkali, karena jumlah H<sup>+</sup> yang kecil, sehingga lebih kompatibel dengan elektroda seng. Semua kelebihan elektrolit ini adalah karena pH netralnya yang meningkatkan kelarutan seng dan mengurangi penyerapan CO<sub>2</sub>. Elektrolit *aqueous* netral dapat dibuat dengan berbagai bahan kimia atau garam, misalnya, NaCl, ZnCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, dan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Saat ini, elektrolit berbasis seng seperti Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, ZnF<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, dan Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> telah diteliti pada baterai seng berbasis elektrolit *aqueous* netral. Di antara semua garam, ZnSO<sub>4</sub> adalah garam seng yang paling umum digunakan karena kelarutannya yang tinggi dalam air, harga terjangkau, dan kinerja yang luar biasa<sup>25</sup>.

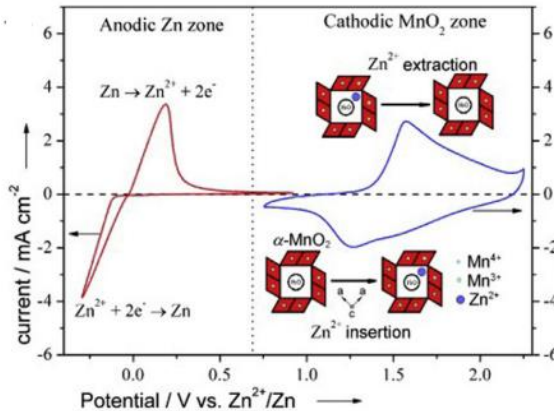
### **2.2.2 Mekanisme Kerja *Aqueous Rechargeable Zinc-ion Battery* (ARZIB)**

Dibandingkan dengan mekanisme reaksi *insertion* dalam baterai *metal-ion* alkali, mekanisme penyimpanan energi untuk *aqueous* ZIB lebih rumit. Diantaranya adalah:

#### **1. Mekanisme penyisipan dan pelepasan Zn<sup>2+</sup>**

Reaksi penyisipan / pelepasan Zn<sup>2+</sup> reversibel adalah mekanisme dominan pada katoda dalam ZIB. Pada tahun 2012, Kang dkk<sup>26</sup> melaporkan adanya mekanisme penyisipan dan pelepasan Zn<sup>2+</sup> pada baterai *rechargeable* Zn/ZnSO<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>, yang beroperasi melalui migrasi balik ion Zn<sup>2+</sup> antara *tunnels* katoda MnO<sub>2</sub> dan anoda Zn. Hasil XRD

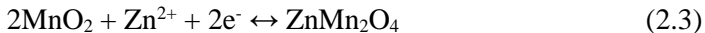
dari elektroda  $\text{MnO}_2$  pada keadaan *discharge* memastikan bahwa pembentukan  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , menunjukkan ion  $\text{Zn}^{2+}$  masuk ke  $\text{MnO}_2$  selama proses *discharge*. Saat proses *charge*, elektroda kembali ke  $\text{MnO}_2$ , menunjukkan terjadinya pelepasan ion  $\text{Zn}^{2+}$  selama proses. Pada Gambar 2.7 dijelaskan mekanisme penyisipan dan pelepasan  $\text{Zn}^{2+}$  pada baterai *aqueous rechargeable zinc-ion*<sup>27</sup>.



**Gambar 2.7** Mekanisme penyisipan dan pelepasan  $\text{Zn}^{2+}$ <sup>15</sup>

Dengan demikian mekanisme reaksi baterai  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  dapat dijelaskan pada persamaan 2.3. dan 2.4.

Pada katoda:



Pada anoda:

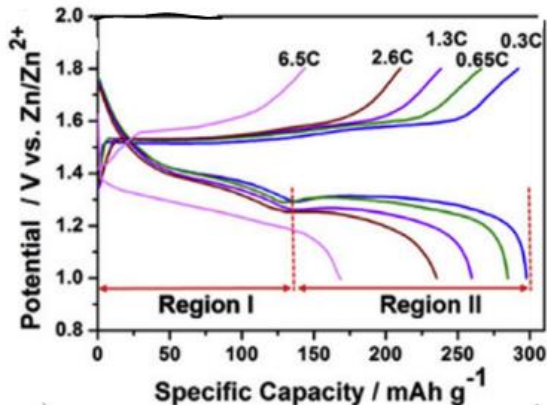


## 2. Reaksi konversi kimia

Selain mekanisme penyisipan / pelepasan  $\text{Zn}^{2+}$ , terdapat reaksi konversi kimia dalam sistem baterai  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$ , yang beroperasi melalui reaksi kimia antara  $\text{MnO}_2$  dan  $\text{MnOOH}$ .

Selama proses *discharge*,  $\text{MnO}_2$  bereaksi dengan proton dari air untuk membentuk  $\text{MnOOH}$  dan ion  $\text{OH}^-$  yang dihasilkan bereaksi dengan  $\text{ZnSO}_4$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dalam elektrolit untuk membentuk *flake*  $\text{ZnSO}_4 [\text{Zn}(\text{OH})_2]_x\text{H}_2\text{O}$ , mencapai muatan netral dalam *system*. Pada saat proses *charge*,  $\text{MnOOH}$  kembali pada bentuk  $\text{MnO}_2$  dan  $\text{ZnSO}_4 [\text{Zn}(\text{OH})_2]_x\text{H}_2\text{O}$  terurai, menandakan adanya reaksi elektrokimia reversible antara  $\text{MnO}_2$  dan  $\text{MnOOH}$ <sup>12</sup>.

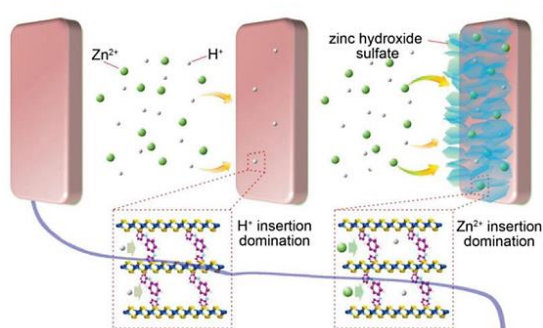
3. Mekanisme penyisipan/pelepasan gabungan  $\text{Zn}^{2+}$  dan  $\text{H}^+$   
Telah diketahui bahwa  $\text{H}^+$  dapat masuk ke dalam katoda dengan kerangka terbuka dalam kondisi elektrolit ringan karena ukuran  $\text{H}^+$  yang jauh lebih kecil. Sun dkk<sup>28</sup> mendemonstrasikan mekanisme reaksi penyisipan *step-wise*  $\text{H}^+$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dengan perbedaan reaksi kinetic selama proses *discharge* dalam baterai *aqueous*  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$ . Kurva *charge* dan *discharge* sel  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  dapat dipisahkan menjadi dua daerah reaksi yang berbeda (Gambar 2.8).



**Gambar 2.8** Kurva *charge* dan *discharge* sel  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$ @CFP pada laju yang berbeda<sup>28</sup>.

Dengan meningkatnya laju *charge* dan *discharge*, tegangan dan kapasitas penurunan di wilayah I jauh lebih kecil

daripada di wilayah II, mendemonstrasikan terjadinya reaksi kinetik yang sangat cepat di wilayah I. Hipotesis dibuktikan lebih lanjut dengan pengukuran XRD elektroda  $\text{MnO}_2@CFP$  setelah *discharge* ke 1,3 dan 1,0 V. Puncak  $\text{MnOOH}$  yang khas diamati setelah *discharge* ke 1,3 V, sedangkan puncak difraksi  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  bisa diamati hanya ketika *discharge* ke 1,0 V, yang juga mendukung adanya mekanisme penyisipan bersama  $\text{H}^+$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  untuk akhtenskite  $\text{MnO}_2$ .



**Gambar 2.9** Diagram menunjukkan penyisipan dari  $\text{H}^+$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  struktur layer  $\text{MnO}_2$  <sup>29</sup>

Selain itu, penyisipan gabungan  $\text{H}^+$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  ditunjukkan di katoda  $\text{MnO}_2$  yang menggunakan elektrolit 2 M  $\text{ZnSO}_4$  + 0,2 M  $\text{MnSO}_4$ . Produk pelepasan dari  $\text{MnOOH}$  dan  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  diamati ketika elektroda dilakukan proses *discharge* ke 1,3 dan 1,0 V <sup>30</sup>. Demikian pula dengan mekanisme penyisipan bersama dari  $\text{H}^+$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  telah diusulkan dalam polianilin (PANI) -interkalasi berlapis  $\text{MnO}_2$  di elektrolit berbasis  $\text{ZnSO}_4$ . Penyisipan proton selama *discharge* mengarah pada peningkatan konsentrasi OH dan menginduksi pembentukan serpihan seperti seng hidroksida sulfat hidrat ( $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) pada permukaan katoda <sup>31</sup>. Meskipun dengan berbagai mekanisme yang berbeda, penyisipan proton diyakini

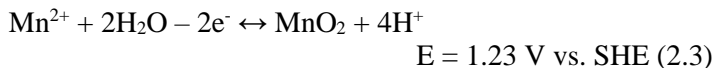


sebagai sebuah faktor yang menguntungkan untuk kinerja katoda.

4. Mekanisme reaksi deposisi - disolusi

Berdasarkan pada tiga mekanisme yang telah disebutkan di atas, mekanisme penyisipan/pelepasan reversible kation hanya dapat mengakses reaksi redoks satu elektron  $Mn^{4+} / Mn^{3+}$ , membuat kapasitas spesifik terbatas di bawah 308 mAh / g dan tegangan output di bawah 1,8 V. Selain itu, kapasitas spesifik tergantung pada bentuk kristal dari bahan material katoda dan jenis penyisipan kation. Baru-baru ini, mekanisme reaksi deposisi disolusi diusulkan terdapat dalam *aqueous ZIB*<sup>17</sup>. Secara rinci, katoda  $MnO_2$  yang dibebani larut dalam bentuk ion  $Mn^{2+}$  ke dalam elektrolit selama proses *discharge*, dan anoda Zn secara bersamaan dioksidasi menjadi ion  $Zn^{2+}$ . Sub-proses *charge* berurutan mengikuti evolusi kebalikan dari *discharge*. Mekanisme reaksinya dapat dijelaskan sebagai berikut:

Pada katoda:



Pada anoda:



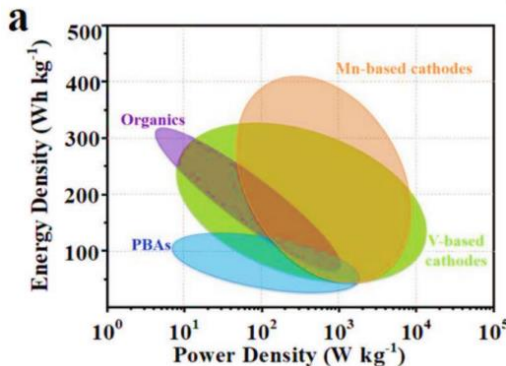
Mekanisme reaksi deposisi disolusi yang melibatkan reaksi dua elektron dari  $MnO_2$  memberikan baterai Zn -  $MnO_2$  dengan kapasitas spesifik teoritis tinggi 616 mAh / g, daya tegangan tinggi ~ 2 V, dan kepadatan energi yang lebih tinggi<sup>32</sup>.

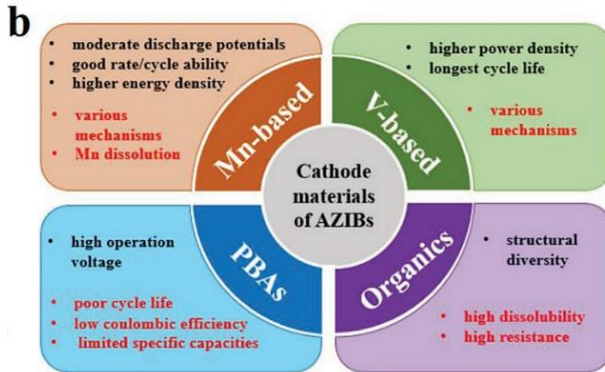
### 2.3 Katoda *Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Battery (ARZIB)*

Katoda pada baterai merupakan material aktif (elektroda positif) dimana elektroda menerima elektron dari sirkuit luar

sehingga reaksi reduksi dapat terjadi. Nilai tegangan kerja pada katoda dipengaruhi oleh karakteristik dari material yang dipilih (*material selection*). Beda potensial tegangan yang terjadi pada baterai dipengaruhi oleh reaksi reduksi-oksidasi antara katoda dan anoda. Pemilihan material katoda dan anoda berpengaruh pada yang reaksi elektrokimia yang terjadi<sup>33</sup>.

Banyak penelitian menunjukkan bahwa *aqueous rechargeable zinc-ion battery* (ARZIB) adalah salah satu sistem penyimpanan energi yang paling menjanjikan untuk menggantikan baterai lithium-ion. Mekanisme penyimpanan muatan ARZIB dibentuk mempelajari migrasi ion  $Zn^{2+}$  antara material anoda dan katoda. Material katoda adalah komponen paling penting dari ARZIB, dan menentukan kinerja seluruh RZIB. Meskipun penelitian tentang katoda baterai seng telah mengalami kemajuan dalam beberapa tahun terakhir, masih terdapat tantangan yang signifikan yang harus diatasi sebelum mencapai komersialisasi skala besar. Dalam Gambar 2.11 ditampilkan berbagai kelebihan dan kekurangan bahan katoda RZIB yang telah diteliti, yaitu oksida berbasis mangan, vanadium, *prussian blue analogues*, *chevrel phases*, senyawa polianionik, logam disulfida dan senyawa organik.





**Gambar 2.10** (a) *Energy density* dan *power density* dari katoda baterai *zinc-ion*, (b) Kelebihan dan kekurangan dari beberapa material katoda baterai *zinc-ion*<sup>34</sup>.

Dalam beberapa dekade terakhir, mangan oksida telah berkembang pesat dan digunakan di berbagai jenis baterai karena biayanya yang rendah, toksisitas rendah, dan bilangan oksidasi berganda Mn. Struktur kristal terbuka dengan ukuran *tunnels* kristal besar atau jarak lapisan dan tegangan operasi tinggi sebesar ~ 1,3 V menjadikan oksida mangan sebagai bahan katoda yang menjanjikan untuk ARZIB<sup>32</sup>.

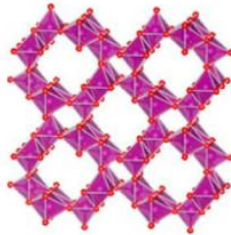
### 2.3.1 Katoda Mangan Dioksida

Telah diketahui beberapa struktur polimorf untuk MnO<sub>2</sub>. MnO<sub>2</sub> dan oksida lainnya diakui sebagai senyawa yang sangat menarik karena memiliki banyak bentuk struktur kristal dan kaya akan Mn valensi. Umumnya, mangan dioksida adalah material yang kompleks dan merupakan oksida nonstoikiometrik, dimana kation asing, *physisorbed* dan molekul air dapat masuk ke dalam struktur tersebut. Sebagai hasil dari kehadiran spesies asing, valensi rata-rata Mn umumnya terletak di antara 3 dan 4. Oksida MnO<sub>2</sub> didasarkan pada satu unit struktural dasar, yaitu MnO<sub>6</sub>

octahedron. Karakteristik struktural dari mangan dioksida diantaranya yaitu:

### 2.3.1.1 Hollandite ( $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ )

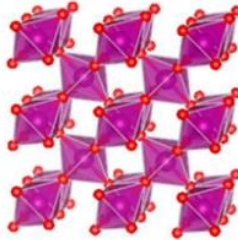
Struktur  $\text{MnO}_2$  dengan ukuran rongga yang besar adalah  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ . Mineral yang dapat ditemukan di alam adalah hollandite ( $\text{Ba}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ) dan cryptomelane ( $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ).  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  memiliki simetri tetragonal dengan parameter sel:  $a = 9,8776 \text{ \AA}$  dan  $c = 2,8654 \text{ \AA}$  dan biasanya memiliki struktur monoklinik. Struktur hollandite terdiri dari rantai ganda *edgesharing*  $\text{MnO}_6$  oktahedral, membentuk tunnels  $2 \times 2$  ( $0,46 \text{ nm} \times 0,46 \text{ nm}$ ) yang merambat sepanjang sumbu  $c$  tetragonal sel satuan (Gambar 2.11). Bentuk tunnels dari  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  dapat distabilkan oleh penyisipan dari  $\text{Ba}^{2+}$  atau  $\text{K}^+$ , atau dengan molekul air di tengah *tunnels*  $2 \times 2$ <sup>28</sup>.



**Gambar 2.11** Struktur kristal  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  <sup>35</sup>

### 2.3.1.2 Pyrolusite ( $\beta$ - $\text{MnO}_2$ )

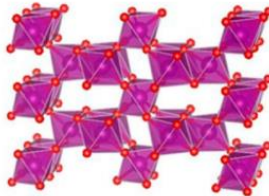
Struktur yang paling stabil dari semua polimorf  $\text{MnO}_2$  memiliki struktur rutile-type dengan simetri tetragonal di mana rantai tunggal yang terbuat dari edge-sharing  $\text{MnO}_6$  yang menyebar sepanjang kristalografi sumbu  $c$ . Rantai ini terhubung ke empat rantai oleh sistem *corner-sharing*. Jaringan  $\text{MnO}_6$  membentuk tunnels dengan penampang persegi yaitu, satu segi delapan dan satu segi delapan, juga diwakili oleh  $1 \times 1$  *tunnels* (Gambar 2.13). Ukuran *tunnels* ini terlalu kecil untuk menampung spesies kimia lainnya, kecuali ion  $\text{Li}^+$ , sehingga umum digunakan untuk baterai lithium-ion<sup>34</sup>.



**Gambar 2.12** Struktur kristal  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> <sup>35</sup>

### 2.3.1.3 Nsutite ( $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>)

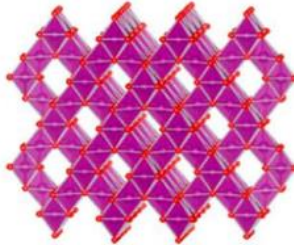
Struktur fase  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> terdiri oleh lorong (*tunnels*) yang tak terbatas, 2x1 dan 1x1 sepanjang sumbu c. Rumus kimia umum untuk  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> adalah  $(Mn^{4+}_{1-x-y}Mn^{3+y})O_{2-4x-y}(OH)_{4x+y}$ . <sup>34</sup>



**Gambar 2.13** Struktur kristal  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> <sup>35</sup>

### 2.3.1.4 Spinel ( $\Lambda$ -MnO<sub>2</sub>)

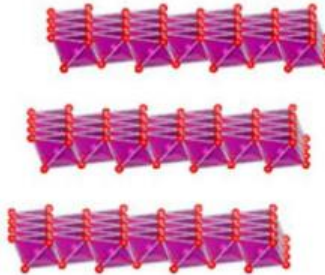
$\Lambda$ -MnO<sub>2</sub> dengan *tunnels* 3D terbatas yang ditunjukkan pada Gambar 2.8 tampaknya tidak cocok untuk difusi ion Zn<sup>2+</sup>. Kemudian, Cao dkk<sup>36</sup> menyelidiki kinerja elektrokimia dari sintesis  $\Lambda$ -MnO<sub>2</sub> yang diukur melalui *leaching* LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dalam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $\Lambda$ -MnO<sub>2</sub> diketahui memiliki kapasitas spesifik 442,6 mAh / g pada 13,8 mA / g dan 33,8 mAh / g pada 408 mA / g dalam elektrolit *aqueous* ZnSO<sub>4</sub>.



**Gambar 2.14** Struktur kristal  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  <sup>35</sup>

### 2.3.1.5 Birnessite ( $\delta$ - $\text{MnO}_2$ )

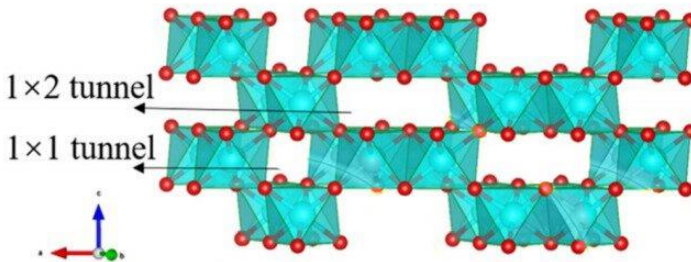
Birnessite  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  terdiri dari ikatan longgar lapisan oktahedra ( $\text{MnO}_6$ ) yang terletak pada bidang (001) di struktur kristal sehingga memiliki besar jarak antar lapisan  $\sim 0,7$  nm, yang secara teoritis layak untuk penyisipan dan ekstraksi ion Zn.



**Gambar 2.15** Struktur kristal  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  <sup>35</sup>

### 2.3.1.6 Akhtensite ( $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$ )

Akhtensite ( $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$ ) adalah fase  $\text{MnO}_2$  metastabil dan menunjukkan simetri heksagonal, di mana  $\text{Mn}^{4+}$  didistribusikan secara acak setengah dari oktahedron.  $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$  memiliki tunnel yang tidak beraturan berstruktur 2D dan 3D. Hanya ada sedikit laporan tentang  $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$  sebagai katoda baterai.



**Gambar 2.16** Struktur kristal  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub><sup>35</sup>

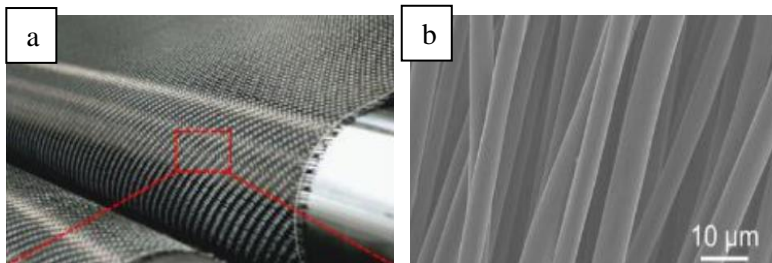
## 2.4 Carbon Cloth

Mangan dioksida (MnO<sub>2</sub>) dianggap sebagai bahan elektroda baterai yang menjanjikan karena biayanya yang rendah, ramah lingkungan, dan kapasitas spesifik teoretis yang tinggi (1370 F/g). Namun demikian, konduktivitas listrik yang buruk dari MnO<sub>2</sub> merusak aktivitas elektrokimianya. Hingga saat ini, upaya ekstensif telah dilakukan untuk merancang bahan elektroda berbasis MnO<sub>2</sub>, yang bertujuan untuk meningkatkan konduktivitas atau meningkatkan kinerja elektrokimia. Namun, banyak elektroda berbasis MnO<sub>2</sub> dibuat dengan teknik pelapisan *slurry* konvensional, di mana *binder* sangat mengurangi konduktivitas bahan aktif dan menghambat transpor elektron. Oleh karena itu, pertumbuhan langsung bahan nano MnO<sub>2</sub> pada substrat konduktif dengan spesifikasi luas permukaan tinggi adalah metode yang efektif untuk menghindari penggunaan *binder* atau penggunaan aditif konduktif dan meningkatkan kontak listrik antara MnO<sub>2</sub> dan substrat konduktif untuk penyimpanan energi Faraday yang lebih baik<sup>37</sup>.

Substrat konduktif 3D dengan konduktivitas yang baik dapat meningkatkan transpor elektron yang cepat dari bahan elektroaktif ke *current collector*, menghemat proses pencampuran bahan aktif dengan bahan tambahan seperti pengikat (PTFE) dan aditif konduktif (karbon hitam atau asetilen hitam). Pada saat yang sama, substrat konduktif 3D juga dapat menyediakan sejumlah

besar saluran pori untuk difusi elektrolit ke setiap permukaan bahan sehingga dapat meningkatkan pemanfaatan bahan aktif<sup>38</sup>. Oleh karena itu, kombinasi bentuk nano  $\text{MnO}_2$  dengan substrat konduktif 3D merupakan strategi yang ideal untuk mendapatkan kinerja yang lebih baik dari elektroda berbasis  $\text{MnO}_2$ . Selain itu, 1D  $\text{MnO}_2$  diharapkan memiliki luas permukaan yang besar dan jalur difusi pendek untuk transfer elektron / ion sehingga menimbulkan kinerja penyimpanan muatan yang lebih baik daripada  $\text{MnO}_2$  dengan struktur kristal yang lain.<sup>39</sup> Oleh karena itu, jika struktur nano 1D  $\text{MnO}_2$  yang ditanam langsung pada substrat penghantar 3D dapat dipersiapkan secara sederhana dan efisien, sifat elektrokimia dan mekanik bahan akan sangat meningkat ketika digunakan sebagai katoda.

Di sini, *carbon cloth* (CC) dipilih sebagai substrat karena konduktivitasnya yang tinggi, memiliki pori 3D, ringan, dan sifat mekanisnya yang sangat baik serta memiliki fleksibilitas dan kekuatan yang baik. Selain itu, substrat CC juga dapat berfungsi sebagai file ion host untuk memberikan kontribusi terhadap kapasitas total.<sup>40</sup> *Carbon cloth* (CC), ditenun dari beberapa *carbon microfiber* berukuran 5-10  $\mu\text{m}$  dan memiliki sifat yang luar biasa termasuk konduktivitas tinggi, fleksibilitas yang sangat baik, stabilitas kimia yang baik dan kekuatan mekanik yang tinggi (Gambar 2.17). CC merupakan bahan elektroda negatif yang menjanjikan untuk membangun baterai yang superior.



**Gambar 2.17** (a) Gambar *carbon cloth*, (b) Hasil SEM *carbon cloth* tanpa perlakuan<sup>24</sup>



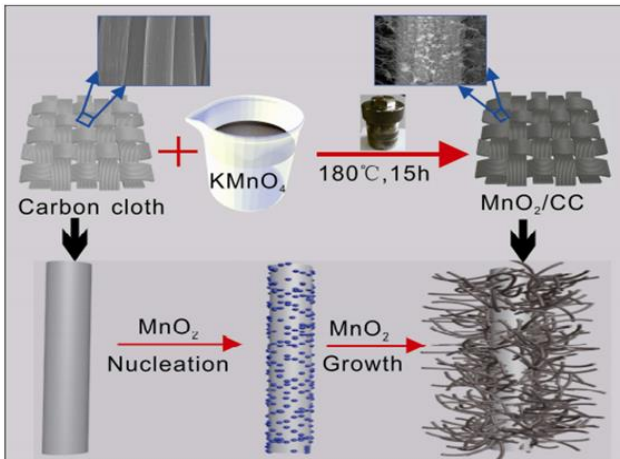
Penggunaan *carbon cloth* sebagai material elektroda memberikan keuntungan berupa kapasitas penyimpanan yang lebih besar dari material elektroda lain yang dapat dilihat pada Tabel 2.2.

**Tabel 2.2** Perbandingan kapasitas spesifik dan kapasitas penyimpanan MnO<sub>2</sub> *nanowires*@CC dengan material elektroda lain<sup>38</sup>

Material Elektroda	Kapasitas Spesifik	Kapasitas Penyimpanan
MnO <sub>2</sub> <i>nanowires</i> @MnO <sub>2</sub> <i>nanosheets</i>	153.8 F/g pada 20 A/g	98.1% setelah 10000 cycles
MnO <sub>2</sub> <i>nanosheets</i> @ <i>carbon fiber</i>	634.5 F/g pada 2.5 A/g	95.2% setelah 3000 cycles
MnO <sub>2</sub> <i>nanorods</i>	820.8 F/g pada 1 A/g	98.5% setelah 5000 cycles
rGO/CNTs/MnO <sub>2</sub>	222 F/g pada 60 A/g	85.4% setelah 3000 cycles
MnO <sub>2</sub> <i>nanowires</i>	345 F/g pada 1 A/g	99.5% setelah 2000 cycles
MnO <sub>2</sub> <i>nanowires</i> @CC	927 F/g pada 40 A/g	99.9% setelah 10000 cycles

### 2.4.1 Mekanisme Pertumbuhan MnO<sub>2</sub> Pada Carbon Cloth

Ilustrasi skematis dari proses pertumbuhan nano MnO<sub>2</sub> dapat dilihat pada Gambar 2.18. Struktur MnO<sub>2</sub> dengan morfologi terkontrol yang tumbuh di CC biasanya dapat dicapai melalui reaksi redoks antara karbon dan MnO<sub>4</sub>. CC dapat diterapkan baik sebagai agen pereduksi dan substrat untuk pertumbuhan MnO<sub>2</sub>.



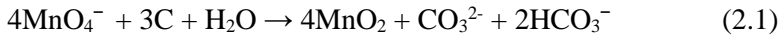
**Gambar 2.18** Mekanisme pengendapan  $\text{MnO}_2$  pada *carbon cloth* <sup>38</sup>

Pada dasarnya,  $\text{MnO}_2$  akan membentuk nukleasi pada permukaan CC dan bertumbuh secara terus menerus sesuai dengan proses ostwald (Gambar 2.19). Proses Ostwald adalah fenomena yang menggambarkan perubahan struktur yang tidak homogen dari waktu ke waktu, yaitu kristal kecil larut ke dalam kristal yang lebih besar. Tetapi, proses ostwald hanya berlaku pada pembentukan morfologi *nanowire* sedangkan pada pembentukan morfologi lain mekanisme pembentukan belum diketahui secara pasti<sup>41</sup>.



**Gambar 2.19** Mekanisme pertumbuhan  $\text{MnO}_2$  *nanowire* <sup>41</sup>

Pembentukan  $\text{MnO}_2$  dalam larutan netral terjadi melalui reaksi berikut:



Reaksi terjadi dengan transfer elektron dari karbon ke oksidan melalui kontak langsung. Ketika  $\text{KMnO}_4$  digunakan sebagai oksidan, maka ia direduksi menjadi  $\text{MnO}_2$ , yang tidak larut dalam air, dan karenanya mengendap pada permukaan *carbon cloth* saat proses nukleasi<sup>42</sup>.

## 2.5 Metode Hidrotermal

Metode hidrotermal merupakan salah satu metode yang paling penting untuk kemajuan dalam mengolah material, terutama karena keuntungannya dalam proses pengolahan material nanostruktur untuk berbagai aplikasi teknologi seperti elektronik, optoelektronik, katalisis, keramik, penyimpanan data magnetik, biomedis, biophotonik, dan lain-lain. Istilah ‘Hidrotermal’ sendiri merupakan istilah geologi yang pertama kali digunakan oleh ahli Geologi Inggris, Sir Roderick Murchison (1792-1871) untuk mendeskripsikan aksi air pada suhu dan tekanan yang tinggi, dalam perubahan kerak bumi menuju pembentukan berbagai batuan dan mineral<sup>43</sup>.

Kata hidrotermal berasal dari bahasa Yunani yaitu ‘hydros’ yang berarti air dan ‘termos’ yang berarti panas. Tetapi Byrappa dan Yoshimura<sup>44</sup> mendefinisikan hidrotermal sebagai reaksi kimia heterogen dengan adanya pelarut (baik itu aqueous maupun non-aqueous) pada suhu ruang dan pada tekanan yang lebih besar dari 1 atm dalam sistem tertutup. Teknik ini tidak hanya membantu pada proses monodispersi dan homogenitas nanopartikel yang tinggi, tetapi juga bertindak sebagai teknik yang paling menarik untuk pengolahan material nano-hybrid dan nanokomposit<sup>45</sup>.

Prinsip teknik hydrothermal yaitu pemanasan reaktan dalam wadah tertutup dengan menggunakan medium air dimana sistem yang tertutup ini memungkinkan tekanan dan suhu yang meningkat dengan cepat. Sintesis hydrothermal secara umum dapat diartikan sebagai sintesis kristal atau pertumbuhan kristal pada temperatur

---

---

dan tekanan tinggi. Sintesis hydrothermal dilakukan pada suhu dibawah 300°C. Sintesis hydrothermal merupakan suatu teknik pengkristalan dari temperatur tinggi pada keadaan campuran pada tekanan tinggi. Sintesis hydrothermal memiliki beberapa metode yang digunakan dalam proses pembentukan material. Selain itu sintesis hydrothermal memiliki kelebihan seperti, terbentuknya serbuk secara langsung, ukuran partikel dan bentuk partikel dapat dikontrol, kereaktifan serbuk yang dihasilkan tinggi. Dan kekurangan dari sintesis hydrothermal yaitu membutuhkan temperatur yang tinggi dan proses pembuatan material membutuhkan waktu reaksi yang sangat panjang.

### 2.5.1 Metode *Microwave-assisted* Hidrotermal

Gelombang mikro (*microwave*) adalah gelombang elektromagnetik antara radiasi inframerah dan gelombang radio dengan frekuensi 300 MHz - 300 GHz dan panjang gelombang dalam kisaran 1 m - 1 mm. Selama proses pemanasan *microwave*, reaksinya tergantung pada interaksi antara *microwave* dan material bahan. Di bawah medan elektromagnetik, partikel material dapat menghasilkan polarisasi seperti polarisasi elektron, polarisasi atom, polarisasi orientasi, dan polarisasi muatan ruang. Dibandingkan dengan metode pemanasan eksternal tradisional, pemanasan *microwave* adalah pemanasan volumetric cepat tanpa proses konduksi panas, sehingga dapat mencapai pemanasan homogen dalam waktu singkat. Zhu dan Chen<sup>46</sup> telah melakukan penelitian terkait metode *microwave-assisted* hidrotermal pada struktur nano inorganik. Mereka membandingkan perbedaan antara pemanasan dengan bantuan *microwave* dan pemanasan konvensional. Diketahui bahwa metode *microwave-assisted* merupakan metode yang cepat, hemat energi dan menjanjikan untuk sintesis nanomaterial fungsional. Namun, suhu reaksi tidak dapat melebihi titik didih pelarut di reaksi system terbuka. Walaupun dengan metode hidrotermal konvensional dapat diperoleh temperatur yang tinggi dan tinggi tekanan dalam sistem

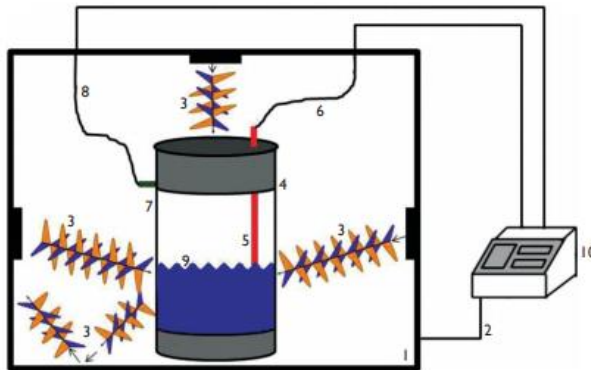
reaksi tertutup, dibutuhkan waktu lama (beberapa jam hingga beberapa hari) untuk menyelesaikan reaksi<sup>46</sup>.

Metode *microwave-assisted* hidrotermal menggabungkan keuntungan dari kedua metode ini, sehingga dapat mencapai suhu tinggi dan tekanan tinggi dalam waktu singkat (beberapa menit hingga beberapa jam). Tabel 2.3 menyajikan perbandingan karakteristik antara metode hidrotermal, *microwave*, dan *microwave-assisted* hidrotermal.

**Tabel 2.3** Perbandingan antara metode hidrotermal, *microwave*, dan *microwave-assisted* hidrotermal<sup>46</sup>

Metode	Temperatur (°C)	Waktu	Tekanan (MPa)
Hidrotermal Konvensional	100 – 300	Jam – hari	20 – 100
<i>Microwave-assisted</i> Hidrotermal	100 - 300	Menit – jam	20 - 100

Secara umum, oven *microwave* yang digunakan dilengkapi dengan sensor temperature dan tekanan tanpa kontak untuk memonitor temperatur reaksi dan tekanan di dalam wadah tempat terjadinya reaksi kimia secara in-situ karena karakteristik dari parameter *microwave* adalah daya dan waktu yang sulit untuk diprediksi, sehingga harus diatur sedemikian rupa agar tercapai temperatur dan tekanan reaksi yang tepat<sup>43</sup>.



**Gambar 2.20** Skema proses hidrotermal menggunakan *microwave*: (1) *microwave oven*, (2) *microwave power control line*, (3) *idealized microwave radiation*, (4) *pressure sealed reaction vessel*, (5) *temperature sensor*, (6) *temperature control line*, (7) *pressure gauge*, (8) *pressure control line*, (9) *reactants in solution*, dan (10) *control line* <sup>43</sup>

## 2.6 Karakterisasi Material

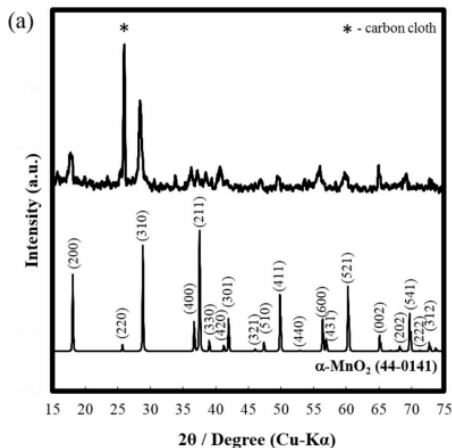
Uji karakterisasi material yang umum dilakukan adalah uji XRD (*X-Ray Diffraction*) dan SEM (*Scanning Electron Microscopy*). XRD merupakan uji material yang memberikan informasi berupa struktur, fasa dan jenis kristal material tersebut sedangkan SEM merupakan uji material yang memberikan informasi terkait morfologi material tersebut.

### 2.6.1 XRD

*X-Ray Diffraction* (XRD) merupakan suatu teknik pengujian yang digunakan untuk menentukan unsur dan senyawa kimia, struktur kristal, parameter kisi, volume kisi dan lain-lain. Teknik pengujian ini tidak akan merusak material yang akan diuji. Bila seberkas sinar x mengenai suatu bahan kristalin, berkas ini akan didifraksi oleh bidang atom dalam kristal tersebut. Berkas sudut difraksi  $\theta$  tergantung pada panjang gelombang  $\lambda$ , berkas sinar x, dan jarak  $d$  antar bidang. Untuk mendapatkan hukum bragg dapat

dengan mengasumsikan bahwa tiap-tiap bidang dari atom secara parsial merefleksikan gelombang datang. Sinar x tidak benar-benar direfleksikan, tetapi dihamburkan. Pada bidang ini dapat disebut dengan “bidang refleksi” dan gelombang pantulan disebut dengan “gelombang refleksi”, puncak-puncak yang terlihat dalam pola difraksi sinar x disebut refleksi.

Hasil XRD sintesis katoda  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> *nanowires*@CC yang dilakukan oleh Corpuz dkk<sup>47</sup> ditunjukkan pada Gambar 2.19. Seluruh fasa dari sampel diidentifikasi dengan alat XRD Bruker (Billerica, MA, USA) D8-Advance, dengan spesifikasi radiasi Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , beroperasi pada 40 kV dan 40 mA dalam jangkauan  $2\theta$  dari 5 hingga 90 derajat. Berdasarkan puncak difraksi yang muncul pada  $2\theta$  18.1°, 25.7°, 28,8°, 36.7°, 37,5°, 39.0°, 41.2°, 42.0°, 49,9°, 56.4°, 60.3°, 65.1°, dan 69,7°, yang sesuai dengan bidang (200), (220), (310), (400), (211), (330), (420), (301), (411), (600), (521), (002), dan (541), MnO<sub>2</sub> yang dihasilkan memiliki fasa  $\alpha$ . Di samping itu, puncak difraksi sekitar  $2\theta \sim 26.0^\circ$  dikaitkan dengan *carbon fiber*.



**Gambar 2.21** Pola XRD MnO<sub>2</sub> *nanowire* pada *carbon cloth* <sup>8</sup>

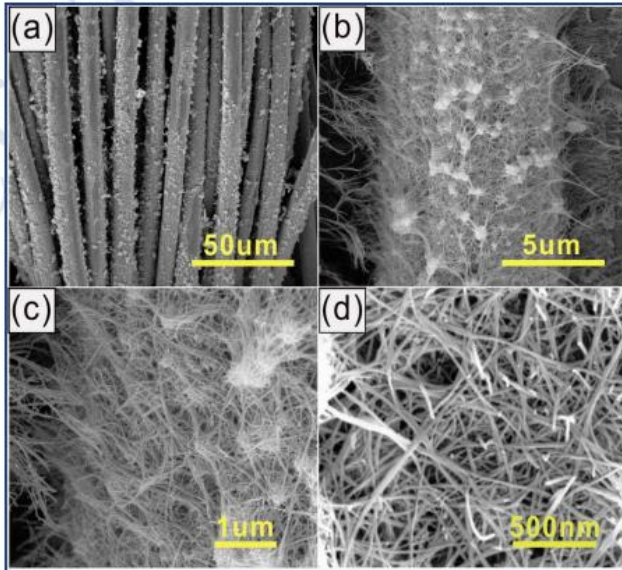
---

### 2.6.2 SEM-EDX

SEM (*Scanning Electron Microscopy*) adalah suatu alat yang digunakan untuk mengetahui morfologi atau struktur mikro permukaan dari suatu bahan/material. Alat ini dilengkapi dengan detektor disperse energi (EDX) sehingga dapat digunakan untuk mengetahui komposisi elemen-elemen pada sampel yang dianalisis. Analisa struktur mikro dilakukan terutama untuk melihat ukuran dan struktur partikel yang dihasilkan. Metode SEM merupakan pemeriksaan dan Analisa permukaan atau lapisan yang tebalnya sekitar 20 $\mu$ m dari permukaan. Hasilnya berupa topografi dengan segala tonjolan dan struktur permukaan. Gambar topografi diperoleh dari penangkapan pengolahan elektron sekunder yang dipancarkan dari specimen<sup>48</sup>.

Pada tahun 2018, Xu dkk<sup>38</sup> melakukan uji SEM pada hasil sintesis MnO<sub>2</sub> *nanowires*@CC dengan alat SEM Quanta FEG 250 yang beroperasi pada 8 kV. Mikrograf perbesaran rendah (Gambar 2.21 a-c) mengungkapkan pembentukan seperti gulma. Morfologi terdiri dari MnO<sub>2</sub> *nanowires* yang terhubung secara acak satu sama lain membentuk struktur berpori. Gambar 2.21 d menunjukkan bahwa kawat nano MnO<sub>2</sub> yang menutupi permukaan CC hampir tidak ada. Didapatkan diameter 5 nm, yang dapat disimpulkan lebih kecil dari kebanyakan laporan sebelumnya tentang MnO<sub>2</sub>. Struktur khusus ini tidak hanya meningkatkan reaksi redoks transpor electron secara cepat, tetapi juga meningkatkan kontak elektroda/elektrolit sehingga meningkatkan reaksi penyimpanan muatan.





**Gambar 2.22** Hasil SEM  $\text{MnO}_2$  nanowires@CC dengan berbagai perbesaran yang berbeda <sup>38</sup>

## 2.7 Pengujian Performa Elektrokimia

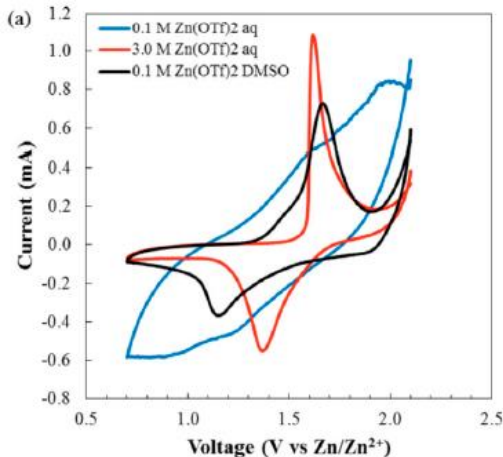
Untuk mengevaluasi kinerja elektrokimia baterai  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$ , ada beberapa uji elektrokimia yang harus dilakukan: *cyclic voltammetry (CV)*, *electrochemical impedance spectroscopy (EIS)*, dan *galvanostatic charge-discharge tests*

### 2.7.1 Cyclic Voltammetry (CV)

*Cyclic Voltammetry (CV)* merupakan suatu metode elektroanalisis yang didasarkan pada prinsip elektrolisis dari suatu larutan yang mengandung analit elektroaktif dan reaksi yang terjadi pada elektroda logam dengan larutan elektrolitnya. Elektroda pada sel elektrokimia terdiri dari elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda bantu. Elektroda kerja adalah tempat terjadinya reaksi elektrokimia yang diamati seperti arus yang dihasilkan. *Cyclic voltammetry* adalah satu dari beberapa teknik yang tersedia

dan sering digunakan. Teknik ini diaplikasikan dengan memberikan range tegangan yang berubah sesuai dengan karakteristik dari elektroda. Scan tegangan biasanya memakai  $\pm 2$  V dari potensial tegangan istirahat setelah proses reaksi pada elektroda telah terlalui. Pada umumnya, mesin yang ada di pasaran yang tersedia mempunyai scan tegangan dengan range  $\pm 5$  V.

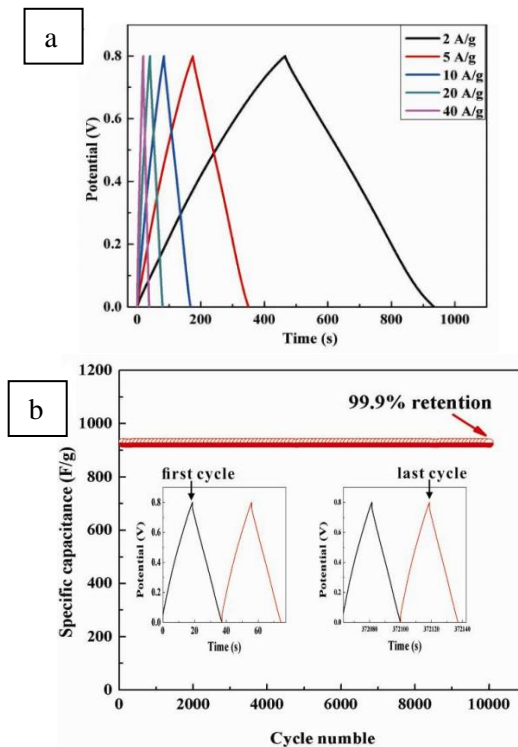
Pada tahun 2020, Corpuz dkk<sup>47</sup> melakukan tes CV menggunakan VersaSTAT 3F (AMETEK, Berwyn, PA, USA) dengan kisaran tegangan 0,7–2,1 V vs. Zn/Zn<sup>2+</sup> dengan laju pindai 0,5, 2,0, 5,0, dan 10,0 mV/s. Tes dilakukan menggunakan sel CR2032 dengan konfigurasi dua elektroda. Dalam konfigurasi ini, sel elektroda positif digunakan sebagai elektroda kerja. Sedangkan, sel elektroda negatif digunakan sebagai *counter electrode* dan *reference electrode*. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.22, CV pada kecepatan pemindaian 0,5 mV/s mengungkapkan puncak redoks yang luas sekitar 1,2 dan 1,6 V vs Zn / Zn<sup>2+</sup> untuk sampel 0,1 M elektrolit *aqueous* Zn(OTf)<sub>2</sub>. Puncak redoks yang tidak terselesaikan untuk sampel elektrolit *aqueous* 0,1 M Zn(OTf)<sub>2</sub> dapat dikaitkan dengan perilaku kapasitif  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> pada elektrolit *aqueous* netral, yaitu pada konsentrasi garam rendah.



Gambar 2.23 Hasil uji *cyclic voltammetry* <sup>8</sup>

### 2.7.2 Galvanostatic Charge – Discharge (GCD)

*Charge-discharge* adalah teknik elektrokimia yang paling umum digunakan untuk karakterisasi perangkat penyimpanan energi. Hasil *charge-discharge* baterai Zn/MnO<sub>2</sub> dapat dilihat pada Gambar 2.23. Pada tahun 2018, Wu *dkk*<sup>38</sup> melakukan tes *galvanostatic charge-discharge* yang dilakukan menggunakan *Battery Testing System* (NEWARE, BTS-4000 series, Neware Technology Ltd., Shenzhen, China) pada suhu 30°C dalam kisaran tegangan 0,4–1,9 V.



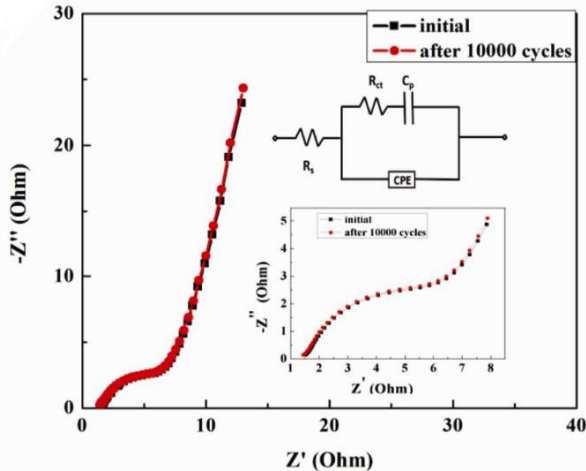
**Gambar 2.24** Hasil uji *charge-discharge*; (a) kurva GCD pada densitas arus yang berbeda, (b) *cycling retention* MnO<sub>2</sub>@CC<sup>38</sup>

Pengukuran *galvanostatic charge-discharge* (GCD) pada densitas arus yang berbeda ditunjukkan pada Gambar 2.23 a. Semua kurva GCD mendemonstrasikan struktur segitiga yang hampir linier dan simetris tanpa penurunan *internal resistance* (penurunan *internal resistance* hanya 0,033V bahkan pada densitas arus 40 A/g), yang mengungkapkan konduktivitas listrik yang sangat baik. Gambar 2.23 b menunjukkan *cycling stability* elektroda MnO<sub>2</sub>@CC dengan pengukuran pengisian / pengosongan berulang pada kepadatan arus konstan 40 A/g. Ilustrasi pada Gambar 2.23 b sesuai dengan kurva pelepasan muatan dari 2 siklus pertama dan 2 siklus terakhir dari MnO<sub>2</sub>@CC. Perlu dicatat bahwa retensi kapasitansi masih 99,9% setelah 10.000 siklus, menunjukkan kinerja *cycling stability* yang tinggi.

### 2.7.3 *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)

*Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) adalah alat yang sangat ampuh untuk melakukan analisis sistem elektrokimia yang kompleks. Pada tahun 2019, Guo *dkk*<sup>49</sup> melakukan uji EIS. Untuk lebih mendemonstrasikan kinerja yang lebih baik dari elektroda MnO<sub>2</sub> *nanowire*@CC, pengukuran EIS dilakukan pada MnO<sub>2</sub> *nanowire*@CC sebelum dan sesudah 10.000 siklus dalam rentang frekuensi dari 0,1Hz hingga 100 kHz pada *current signal* 5 mV. Kurva Nyquist diplot dengan bagian nyata ( $Z'$ ) sebagai absis dan bagian imajiner ( $-Z''$ ) sebagai ordinatnya, yang ditunjukkan pada Gambar 2.24. Dua wilayah berbeda (lingkaran kecil dan setengah lingkaran masuk wilayah frekuensi tinggi terutama terkait dengan proses transfer muatan dan bagian linier a lurus pada frekuensi yang lebih rendah terutama terkait dengan difusi perilaku elektrolit dalam pori-pori elektroda dan ion dalam bahan aktif) yang ditunjukkan oleh perilaku kapasitor yang khas. Diagram sirkuit ekuivalen untuk menyesuaikan data EIS, terdiri dari resistansi larutan massal ( $R_s$ ) yang di koneksi dengan sirkuit paralel yang terdiri

dari resistansi *charge-transfer* ( $R_{ct}$ ) secara seri dengan elemen kapasitor ( $C_p$ ) untuk memperhitungkan kapasitansi semu dan elemen fase konstan (CPE) untuk memperhitungkan kapasitansi lapisan ganda.



**Gambar 2.25** Spektrum EIS dari elektroda  $MnO_2@CC$  sebelum dan setelah 10.000 siklus <sup>38</sup>

Nilai  $R_s$  dan  $R_{ct}$  berdasarkan diagram sirkuit ekivalen yang telah dijelaskan terdapat pada Tabel 2.4. Kita dapat melihat bahwa resistansi setiap elemen hampir tidak berubah setelah 10.000 siklus, menunjukkan stabilitas *cycling* yang sangat baik. Selanjutnya, slop garis diamati lebih tinggi dari  $45^\circ$  (sekitar  $67^\circ$ ) di wilayah frekuensi rendah, yang menunjukkan bahwa  $MnO_2@CC$  memiliki perilaku kapasitif yang baik dengan resistansi difusi yang rendah dan kecepatan transfer ion cepat dalam struktur elektroda. Singkatnya, analisis EIS menunjukkan bahwa elektroda  $MnO_2@CC$  memiliki kinerja kapasitif yang sangat baik.

**Tabel 2.4** Nilai dari setiap elemen sirkuit di sirkuit ekivalen<sup>38</sup>

Elemen sirkuit	Rs ( $\Omega$ )	Rct ( $\Omega$ )
Awal	1.48	4.49
Setelah 10000 <i>cycles</i>	1.51	4.52

## 2.8 Penelitian Sebelumnya

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

**Tabel 2.1** Penelitian sebelumnya mengenai sintesis MnO<sub>2</sub> menggunakan metode hidrotermal

Penelitian	Metode	Prekursor	Hasil	Peneliti
Sintesis MnO <sub>2</sub> <i>nanowire</i>	Metode hidrotermal pada temperatur 140°C selama 24 jam	Prekursor 1mmol KMnO <sub>4</sub> dan 1 mmol, 3 mmol, dan 5 mmol NH <sub>4</sub> Cl	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> dengan morfologi <i>nanowire</i> dengan panjang mencapai 6-10 $\mu$ m dan tebal 30nm	Gao dkk, 2005 <sup>6</sup>
Sintesis berbagai polimorfik MnO <sub>2</sub>	Metode hidrotermal pada temperatur 160°C dengan menggunakan	3 mmol KMnO <sub>4</sub> dengan variasi konsentrasi NH <sub>4</sub> Cl, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Didapatkan $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> dengan morfologi <i>nanowire</i> pada hasil pencampuran	Wang dkk, 2006 <sup>5</sup> <sub>0</sub>

	beberapa variasi anion selama 24 jam	O <sub>4</sub> , dan KOH (3 mmol dan 8 mmol)	precursor KMnO <sub>4</sub> dengan NH <sub>4</sub> Cl. Didapatkan $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> dengan morfologi <i>nanoplates</i> pada hasil pencampuran precursor KMnO <sub>4</sub> dengan (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Sintesis ultra long $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> <i>nanowires</i>	Metode hidrotermal pada temperatur 150°C selama 24 jam.	1 mmol KMnO <sub>4</sub> dan 1 mmol NH <sub>4</sub> F	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> <i>nanowire</i> dengan panjang rata-rata 30 $\mu$ m dan diameter rata-rata 40 nm	Wang dkk, 2010 <sup>4</sup>
Sintesis elektroda <i>ultrafine</i> $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> <i>nanowire</i> @CC	Metode hidrotermal pada temperatur 180°C	0.5 g KMnO <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub> <i>nanowires</i> dengan diameter 5 nm dengan	Wu dkk, 2018 <sup>8</sup>

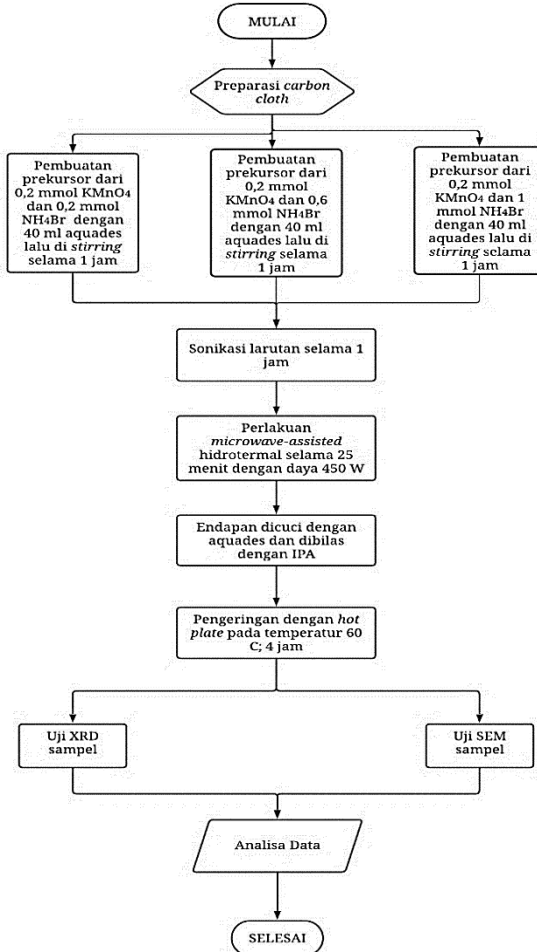
	selama 15 jam		kapasitansi spesifik sangat tinggi. Setelah 10000 siklus, kapasitansi tetap 99,9%	
Sintesis superkapasitor MnO <sub>2</sub> <i>nanowires/carbon fiber cloth</i>	Metode hidrotermal pada temperatur e 140°C selama 4 jam	0.06 mol KMnO <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub> <i>nanowires</i> dengan diameter sebesar 5-30 nm	Hong dkk, 2018 <sup>2</sup> <sub>3</sub>
Sintesis material katoda α-MnO <sub>2</sub> <i>nanowire/carbon cloth</i> baterai <i>zinc-ion</i>	Metode hidrotermal pada temperatur 180°C selama 7 hari	0.1264 g KMnO <sub>4</sub> dan 0.0428 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	α-MnO <sub>2</sub> <i>nanowires</i> yang memiliki diameter sebesar 26 – 5 nm dan ketebalan ~100 nm	Corp uz dkk, 2020 <sup>4</sup> <sub>7</sub>



# BAB III METODOLOGI PENELITIAN

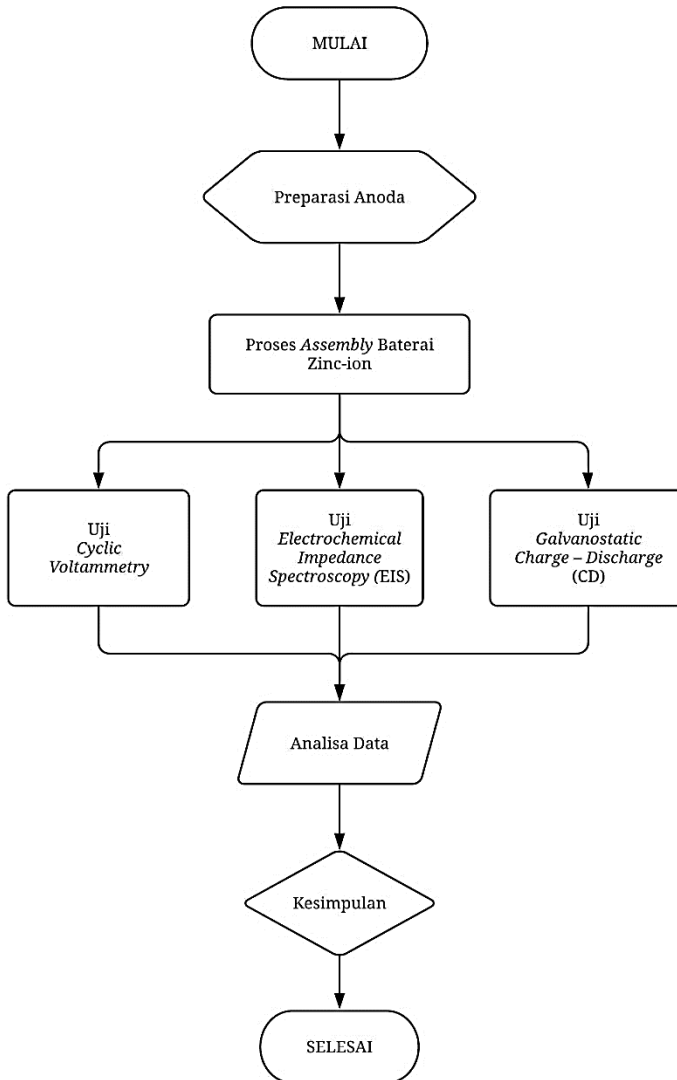
## 3.1 Diagram Alir

### 3.1.1 Diagram Alir Sintesis Katoda $MnO_2$ /Carbon Cloth



Gambar 3.1 Diagram alir sintesis katoda  $MnO_2$ /Carbon Cloth

### 3.1.2 Diagram Alir *Assembly* ARZIB



**Gambar 3.2** Diagram alir *assembly* ARZIB

### 3.2 Bahan Penelitian

Adapun bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini yaitu:

1. Serbuk *potassium permanganate* ( $\text{KMnO}_4$ )
2. Serbuk *ammonium bromide* ( $\text{NH}_4\text{Br}$ )
3. Serbuk *zinc sulfate* ( $\text{ZnSO}_4$ )
4. Serbuk *manganese (II) sulfate* ( $\text{MnSO}_4$ )
5. Larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M
6. Larutan aquades
7. *Isopropyl alcohol* (IPA)
8. *Carbon Cloth*
9. *Micro fiberglass* tipe GF/F
10. *Aluminium coil* dengan diameter 1.8 cm (tipe CR2032).
11. *Zinc foil* dengan diameter 15 mm dan ketebalan 0.08 mm.

### 3.3 Alat Penelitian

Adapun alat yang digunakan dalam penelitian ini sebagai berikut:

1. *Microwave*  
Digunakan untuk proses hidrotermal
2. *Autoclave*  
Digunakan untuk proses hidrotermal.
3. *Ultrasonic Cleaner*  
Digunakan untuk proses sonikasi
4. Neraca Analitik (Digital)  
Digunakan untuk menimbang massa dari bahan-bahan penelitian seperti  $\text{KMnO}_4$  dan  $\text{NH}_4\text{Br}$
5. Kaca Arloji  
Digunakan sebagai tempat penimbangan bahan-bahan saat proses penelitian
6. *Beaker Glass*  
Digunakan untuk wadah melarutkan bahan dalam proses penelitian
7. Gelas Ukur  
Digunakan untuk mengukur volume larutan
8. Spatula

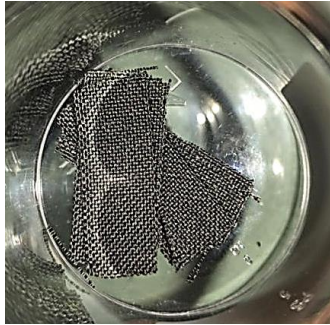
- Digunakan sebagai pengaduk dalam proses penelitian
9. *Hot plate with magnetic stirrer*  
Digunakan untuk mencampur dan mengaduk larutan agar menjadi homogen
  10. *Gloves*  
Untuk melindungi tangan saat bekerja dengan bahan bahan berbahaya
  11. Alat uji karakterisasi morfologi dan struktur material:
    - a. *Scanning Electron Microscope (SEM)*
    - b. *X-ray Diffraction (XRD)*
  12. Alat uji electrochemical performance:
    - a. *Galvanostatic charge-discharge (CD)*
    - b. *Cyclic Voltammetry (CV)*
    - c. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

### 3.4 Metode Penelitian

Dalam penelitian ini dilakukan beberapa tahapan penelitian untuk mengetahui pengaruh variasi konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  pada performa elektrokimia baterai *rechargeable zinc-ion*. Adapun tahapan-tahapan tersebut diantaranya:

#### 3.4.1 Preparasi *carbon cloth*

Pada proses sintesis  $\text{MnO}_2$  tanpa *binder* digunakan *carbon cloth* berukuran 1 x 3 cm sebagai pengganti *binder*. *Carbon cloth* dimasukkan ke dalam larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M selama 2 jam. Setelah itu, *carbon cloth* dicuci menggunakan aquades sebanyak 3 kali. Kemudian, *carbon cloth* dikeringkan menggunakan *hot plate* selama 2 jam pada temperature 60°C.



**Gambar 3.3** Carbon cloth setelah dikeringkan

### 3.4.2 Preparasi Prekursor

Pada proses sintesis  $\text{MnO}_2$  digunakan dua prekursor diantaranya adalah potassium permanganate ( $\text{KMnO}_4$ ) dan ammonium bromide ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ). Dalam hal ini digunakan konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  sebesar 0,2 mmol, 0,6 mmol, dan 1 mmol dengan konsentrasi  $\text{KMnO}_4$  0,2 mmol yang dilarutkan dalam aquades 40ml dengan bantuan *magnetic stirrer* sebagai pengaduknya selama 1 jam.



**Gambar 3.4** Proses pengadukan prekursor

### 3.4.3 Proses *Microwave Assisted Hydrothermal*

Proses sintesis katoda  $\text{MnO}_2$  dilakukan dengan mencampurkan prekursor  $\text{KMnO}_4$  dengan  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Tujuannya adalah mereduksi  $\text{KMnO}_4$  dengan menggunakan pereduksi ringan berupa  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Hasil yang didapat kemudian disonikasi selama 1 jam menggunakan *ultrasonic cleaner* dan disintesis dengan metode *microwave-assisted* hidrotermal selama 10 menit dengan daya 450 W menggunakan *autoclave* dengan *carbon cloth* didalamnya. Setelah itu, *carbon cloth*, yang telah diendapi dengan partikel  $\text{MnO}_2$ , dicuci dengan aquades sebanyak 3 kali. Kemudian *carbon cloth* dibilas dengan *isopropyl alcohol*, dan dikeringkan dengan *hot plate* selama 4 jam dengan suhu  $60^\circ\text{C}$ .

### 3.4.4 Preparasi Anoda

Proses preparasi anoda meliputi *zn foil* yang kemudian di ultrasonikasi dalam aseton selama 30 menit menggunakan *ultrasonic cleaner*. Kemudian, *zn foil* yang sudah disonikasi dicuci dengan akuades sebanyak 3 kali dan dibilas dengan *isopropyl alcohol* sebelum dikeringkan dengan *hot plate* selama 2 jam dengan suhu  $60^\circ\text{C}$ .

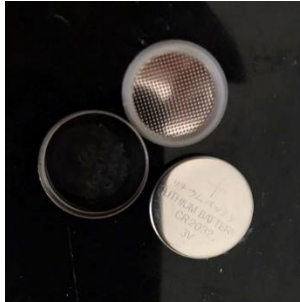


**Gambar 3.5** Anoda Zn foil

### 3.4.5 Proses *Assembly Battery*

Sebelum dilakukan pengujian performa elektrokimia berupa *cyclic voltammetry*, *galvanostatic charge-discharge* dan *electrochemical impedance* maka anoda (*Zn foil*), katoda (*carbon cloth* yang diendapi  $\alpha\text{-MnO}_2$  *nanowire*), dan elektrolit (larutan  $\text{ZnSO}_4$  2M dengan larutan  $\text{MnSO}_4$  0,2M sebagai aditif) dirangkai kedalam baterai dengan menggunakan *coin cell* CR2032. Separator

yang digunakan adalah *micro fiberglass* tipe GF/F yang kemudian akan membentuk konfigurasi dua elektroda. Dalam konfigurasi ini, sel elektroda positif akan digunakan sebagai elektroda kerja. Sedangkan, sel elektroda negatif akan digunakan sebagai *counter electrode* dan *reference electrode*.



**Gambar 3.6** *Coin cell CR2032*

### 3.5 Pengujian

Pada penelitian ini dilakukan beberapa uji coba untuk mengetahui struktur kristal beserta morfologi katoda  $\alpha\text{-MnO}_2$  *nanowire/carbon cloth* dan performa elektrokimia baterai *zinc-ion*.

#### 3.5.1 XRD

Pada penelitian ini, untuk mengetahui fasa yang terbentuk pada sampel maka dilakukan pengujian XRD menggunakan instrument PANAnalytical dengan range sudut  $10^\circ - 90^\circ$  dan menggunakan panjang gelombang  $\text{CuK}\alpha$  sebesar  $1.54056 \text{ \AA}$  yang dilakukan di jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS (Gambar 3.7).



**Gambar 3.7** Instrumen XRD

Sampel  $\text{MnO}_2/\text{carbon cloth}$  diletakkan di tengah-tengah plate agar tepat pada titik fokus hamburan sinar-X. Secara umum prinsip kerja XRD ditunjukkan oleh Gambar 3.5 Skema kerja XRD. Generator tegangan tinggi berfungsi sebagai catu daya sumber sinar-X. Pengujian XRD dilakukan dalam beberapa tahap:

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

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





**Gambar 3.8** Skema Kerja Alat XRD<sup>51</sup>

### 3.5.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Pada prinsipnya *Scanning Electron Microscopy* (SEM) berfungsi sebagai peralatan untuk melihat ukuran partikel serta struktur permukaan material dengan resolusi tinggi. Adapun cara kerja dari SEM adalah *electron gun* memproduksi *electron beam*, anoda menangkap *electron beam* untuk kemudian diarahkan kesampel kemudian serangkaian lensa *magnetic* memfokuskan *beam* ini dan menembakkan ke sampel, *scanner* membaca struktur permukaan sampel selanjutnya menangkap sinyal dari *secondary* dan *back scattered electron* untuk dikirim ke sistem kontrol sehingga dapat dilihat Gambarnya pada monitor dan dapat dicetak bila diperlukan.

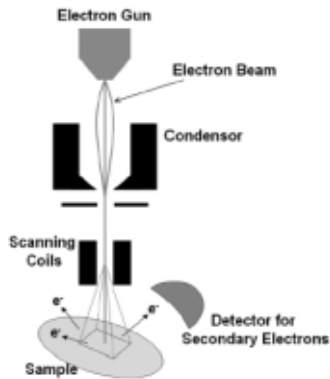
Pengujian SEM dilakukan dalam 2 tahap:

a. Tahap preparasi

Sampel diletakkan pada holder yang telah diberikan *carbon tape*.

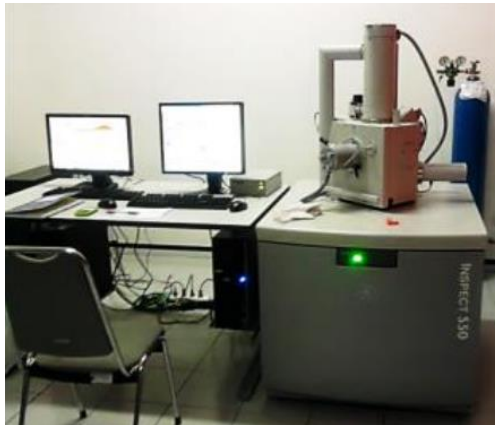
b. Tahap pengujian

Serbuk yang telah diletakkan pada holder dimasukkan ke dalam mesin uji, kemudian Gambar muncul pada layar komputer.



**Gambar 3.9** Skema Uji SEM<sup>52</sup>

Pada pengujian ini sampel diamati morfologinya menggunakan mesin SEM Inspect S50 seperti yang terlihat pada Gambar 3.5.



**Gambar 3.10** Scanning Electron Microscopy (SEM)

### 3.5.3 Cyclic Voltametry (CV)

Voltametri merupakan suatu metode elektroanalisis yang didasarkan pada prinsip elektrolisis dari suatu larutan yang mengandung analit elektroaktif dan reaksi terjadi pada elektroda

logam dengan larutan elektrolitnya. Elektroda pada sel elektrokimia terdiri dari elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda bantu.

Pengujian *cyclic voltammetry* dilakukan dengan menggunakan Instrumen CS350 Potentiostat/ Galvanostat dengan *potential window* 0.7–1.9 V vs. Zn/Zn<sup>2+</sup> pada *scan rate* 2 mV/s. Langkah-langkah pengujian menggunakan *cyclic voltammetry* adalah sebagai berikut

1. Material katoda di *assembly* dalam bentuk *coin cell*
2. Kemudian *coin cell* dijepit dengan *alligator clip*
3. Rentang tegangan yang digunakan dalam proses pengukuran diatur pada rentang 0.7-1.9 V
4. Alat potensiostat CS350 Electrochemical Workstation pada Gambar 3.7 akan menghasilkan data dari respon material terhadap rentang tegangan yang diberikan berupa nilai arus terhadap tegangan.
5. Jika diplotkan antara nilai arus dan nilai tegangan maka akan dihasilkan kurva *cyclic voltammogram*.



**Gambar 3.11** Alat Uji CV

### 3.5.4 *Galvanostatic Charge Discharge*

Pengujian *charge-discharge* digunakan untuk mengetahui kemampuan suatu material untuk menyimpan energi, menggunakan instrumen Neware Coin Cell Battery Tester CT-4008-5V10mA-164 *Double Range Cycler* (Gambar 3.9).



**Gambar 3.12** Instrumen Neware Coin Cell Battery Tester

Pengujian dilakukan pada densitas dengan arus tetap untuk setiap masing-masing C-rate. Pengujian *charge-discharge* berfungsi untuk mengetahui kemampuan suatu material dalam menyimpan energi. Kapasitas energi yang tersimpan dinyatakan dalam satuan mAh/g. Kapasitas material dapat ditentukan dengan persamaan 3.1:

$$Q = I \times t \quad (3.1)$$

Dimana:

Q = kapasitas energi (mAh/gr)

I = kerapatan arus (mA)

t = waktu charge atau discharge (jam)

### 3.5.5 *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

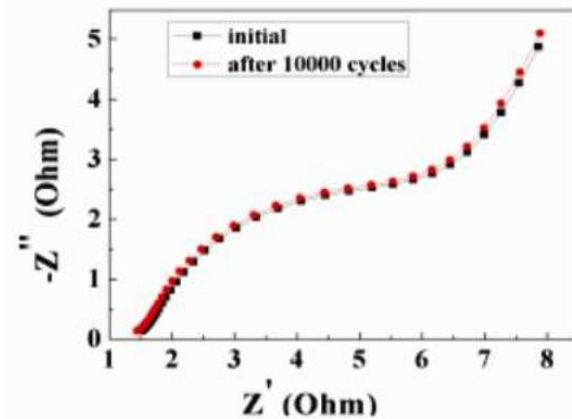
Metoda EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) digunakan dalam mengamati interaksi elektron maupun ion yang berpindah pada komponen sel selama reaksi elektrokimia. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan sinyal pertubasi AC yang ditumpangkan pada tegangan DC bias, sehingga tidak mengganggu kesetimbangan dari reaksi elektrokimia sel. Spektrum frekuensi yang dibangkitkan akan mengidentifikasi perubahan

impedansi kompleks yang terkait dengan reaksi elektrokimia yang terjadi, yang menginterpretasikan gejala dinamika internal reaksi elektrokimia.

Teknik ini digunakan untuk menentukan parameter kinetik proses yang terjadi di elektroda, elektrolit, lapisan pasif, *charge transfer*, dan difusi ion *zinc*. *Charge transfer resistance* ( $R_{ct}$ ) salah satu parameter yang paling penting untuk karakterisasi secara kuantitatif laju reaksi elektroda. Normalnya, sebuah  $R_{ct}$  yang besar mengindikasikan sebuah reaksi elektrokimia yang lambat.  $R_{ct}$  dapat dikalkulasi dari EIS, yang mana nilainya adalah sama dengan diameter *compressed semicircle* pada daerah frekuensi-medium, seperti ditunjukkan dalam Gambar 3.6.

Pengujian EIS dilakukan menggunakan instrumen CS350 Potentiostat/Galvanostat dengan mengaplikasikan gelombang sinus dengan 10 mV dan pada *range* frekuensi 100 kHz – 0.1 Hz. Dengan langkah-langkah sebagai berikut

1. Lembar material katoda di *assembly* dalam bentuk *coin cell*
2. Kemudian *coin cell* dijepit dengan *alligator clip*
3. Rentang frekuensi yang digunakan dalam proses pengukuran diatur pada rentang (10-10000 kHz)
4. Alat potensiostat CS350 Electrochemical Workstation akan menghasilkan data dari respon material terhadap rentang frekuensi yang diberikan berupa nilai impedansi riil dan impedansi imajiner
5. Jika diplotkan antara  $Z'$  dan  $Z''$  maka akan dihasilkan kurva Nyquist seperti pada Gambar 3.8



Gambar 3.13 Kurva Impedance<sup>53</sup>

### 3.6 Rancangan Penelitian

Adapun rancangan penelitian yang dilakukan pada penelitian ini seperti yang terlihat pada Tabel 3.1.

**Tabel 3.1** Tabel pengujian MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth

Konsentrasi NH <sub>4</sub> Br	Daya <i>microwave</i>	Pengujian karakterisasi material		Pengujian elektrokimia		
		XRD	SEM	CV	EIS	CD
0,2 mmol	450 Watt	√	√	√	√	√
0,6 mmol		√	√	√	√	√
1 mmol		√	√	√	√	√



*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

---

## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Hasil Sintesis MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth

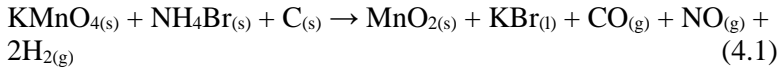
Baterai seng sekunder adalah salah satu media penyimpanan energi yang masih terus berkembang hingga saat ini dikarenakan baterai seng dianggap lebih ramah lingkungan dan dengan bahan baku yang jauh lebih murah<sup>53</sup>. Pada perkembangan perangkat elektronik yang semakin pesat memaksa peneliti untuk mengembangkan baterai yang mampu memenuhi kebutuhan pasar, seperti baterai yang mampu memiliki *charging rate* yang tinggi tanpa mengalami degradasi struktur kristal, maka dari itu dilakukan rekayasa terhadap bahan elektroda dari pada baterai ion seng. MnO<sub>2</sub> adalah salah satu kandidat material yang cocok digunakan sebagai elektroda baterai seng. MnO<sub>2</sub> memiliki beberapa *polymorph* dimana struktur *polymorph* akan sangat berdampak pada performa elektrokimia baterai seng<sup>17</sup>.

Pada penelitian ini, sintesa mangan dioksida (MnO<sub>2</sub>) dilakukan menggunakan prekursor serbuk potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>) dan ammonium bromide (NH<sub>4</sub>Br) yang di campurkan kedalam 40ml air suling dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. NH<sub>4</sub>Br digunakan dikarenakan ketika tidak menggunakan NH<sub>4</sub>Br maka partikel MnO<sub>2</sub> tidak dapat bertumbuh pada CC. Hal ini dikarenakan ketika tidak ada NH<sub>4</sub>Br maka produk sampingan dari reaksi adalah HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> yang dapat berpengaruh ketika proses nukleasi dimana hal ini perlu dipelajari lebih lanjut<sup>54</sup>.

Setelah proses *stirring*, maka dilanjutkan dengan proses sonikasi. Larutan yang berwarna ungu gelap kemudian dimasukkan kedalam *autoclave* bersama dengan carbon cloth berukuran 1x3 cm untuk selanjutnya dilakukan proses sintesis *microwave-assisted hydrothermal* dengan tujuan melarutkan pengotor dan pembentukan nukleasi. Proses ini ditunjukkan pada persamaan 4.1. Berdasarkan persamaan 4.1 air yang digunakan untuk melarutkan sampel tidak ikut bereaksi pada saat proses



*microwave-assisted hydrothermal* melainkan hanya bertindak sebagai medium reaksi.



Setelah proses *microwave-assisted hydrothermal*, *carbon cloth* akan dicuci menggunakan air suling sebanyak 3 kali dan dibilas menggunakan IPA sebanyak 1 kali. *Carbon cloth* yang telah dicuci kemudian dikeringkan menggunakan *hot plate* selama 4 jam dengan suhu 80°C. Setelah proses pengeringan, maka MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth ditimbang untuk mengetahui *mass loading* dengan persamaan 4.2.

$$M_l = \frac{M_2 - M_1}{A} \quad (4.2)$$

Dimana M<sub>1</sub> merupakan *mass loading*, M<sub>2</sub> merupakan massa MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth, M<sub>1</sub> merupakan massa awal carbon cloth, dan A adalah luas permukaan carbon cloth. *Mass loading* digunakan untuk mengetahui berat material aktif yang berada pada carbon cloth. Semakin banyak material aktif maka proses interkalasi dan de-interkalasi ion zinc akan semakin baik sehingga dapat meningkatkan performa elektrokimia *aqueous rechargeable zinc ion battery* (ARZIB)<sup>40</sup>. Tetapi, perlu diingat bahwa material aktif tidak diperkenankan menggumpal karena dapat menimbulkan *barrier* sehingga menghalangi proses difusi.

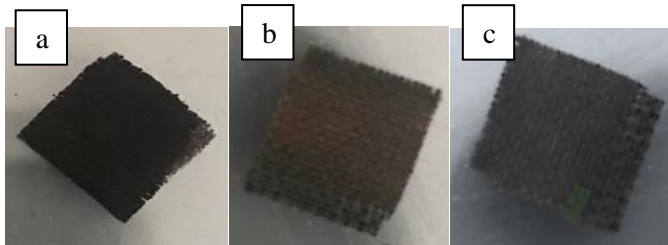
**Tabel 4.1** Hasil perbandingan *mass loading* MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth setelah proses pengeringan dengan variasi penambahan NH<sub>4</sub>Br

Konsentrasi NH <sub>4</sub> Br (mmol)	Berat (mg/cm <sup>2</sup> )
0,2	5,2
0,6	1,5

1

1,3

Pada Tabel 4.1 dapat dilihat perbandingan *mass loading* dari beberapa sampel  $\text{MnO}_2/\text{Carbon Cloth}$ . Sampel yang memiliki *mass loading* tertinggi adalah sampel dengan perbandingan rasio konsentrasi 1:1, dengan perbedaan massa yang cukup signifikan dari rasio konsentrasi 1:3 dan 1:5. Hal ini sesuai dengan persamaan 4.1 dimana *carbon cloth* selain berfungsi sebagai substrat bertumbuhnya  $\text{MnO}_2$  juga berfungsi sebagai pereduksi dengan  $\text{NH}_4\text{Br}$ , sehingga ketika konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  meningkat maka mengakibatkan  $\text{MnO}_2$  yang terbentuk semakin sedikit.



**Gambar 4.1** Hasil sintesis  $\text{MnO}_2/\text{Carbon Cloth}$ ; (a)  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol, (b)  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,6 mmol, (c)  $\text{NH}_4\text{Br}$  1 mmol

Selain perbandingan *mass loading*, pengamatan makro juga dilakukan pada  $\text{MnO}_2/\text{Carbon Cloth}$  (Gambar 4.1). Tampak perbedaan fisik yang signifikan dari perbandingan konsentrasi 1:1 dengan konsentrasi 1:3 dan 1:5. Pada konsentrasi 1:1 warna  $\text{MnO}_2$  terlihat lebih gelap dan lebih menggumpal dibandingkan dengan konsentrasi 1:3 dan 1:5. Persebaran serbuk pada carbon cloth juga terlihat lebih merata. Sedangkan pada konsentrasi 1:3 dan 1:5 tidak terdapat perbedaan fisik yang signifikan.

#### 4.2 Pengujian Karakterisasi

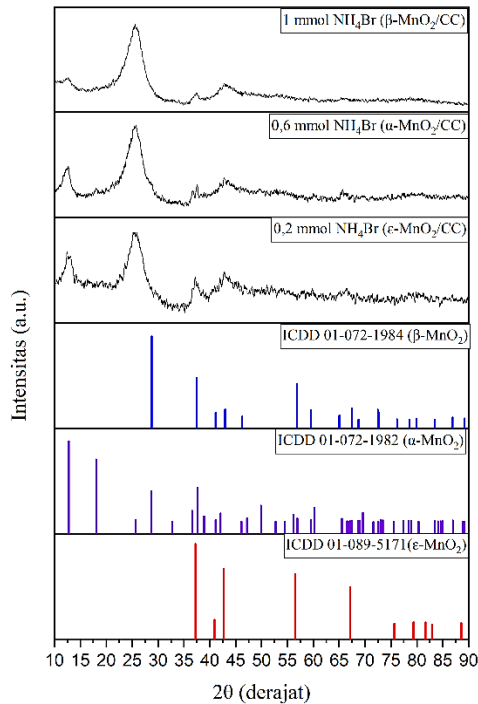
Terdapat beberapa pengujian karakterisasi yang perlu dilakukan untuk mengetahui karakterisasi yang dimiliki sampel

---

MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth. Pada penelitian ini, pengujian karakterisasi yang dilakukan adalah pengujian XRD dan SEM.

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

Pengujian difraksi sinar-x dilakukan dengan sampel MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth hasil sintesis yang sudah dikeringkan, kemudian diuji menggunakan alat XRD *PANalytical* dengan range sudut 10° - 90° menggunakan panjang gelombang CuKα sebesar 1.54060 Å. Kemudian identifikasi fasa dilakukan menggunakan software *High Score Plus* untuk menentukan persentase kecocokan puncak difraksi yang muncul terhadap acuan ICDD dan untuk menentukan fasa pada setiap puncak difraksi, dilakukan *matching* secara manual dengan membandingkan puncak difraksi yang muncul dengan acuan. Selain itu, untuk memastikan puncak difraksi dan FWHM yang didapat benar, dilakukan analisa secara manual menggunakan software *Origin*.

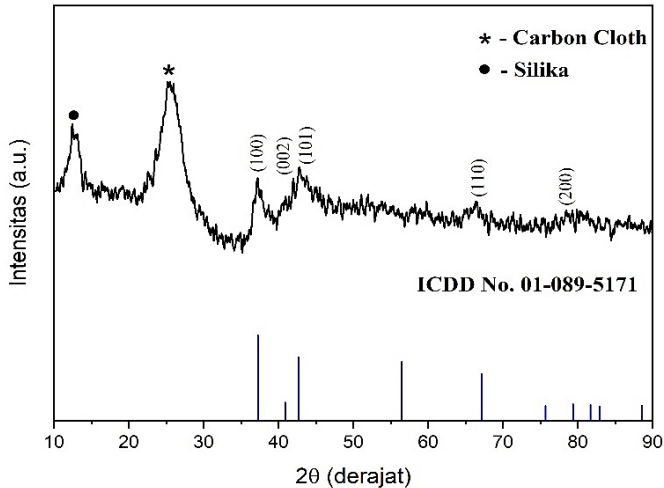


**Gambar 4.2** Hasil karakterisasi XRD Sampel

Pada Gambar 4.2 dilampirkan analisa hasil karakterisasi XRD dari ketiga sampel yang akan dibahas lebih lengkap pada sub bab selanjutnya.

#### 4.2.1.1 Konsentrasi $\text{NH}_4\text{Br}$ 0,2 mmol

Berdasarkan identifikasi menggunakan software *High Score* dan *Origin* pada sampel dengan rasio konsentrasi prekursor 1:1 mmol didapatkan kesesuaian dengan ICDD no. 01-089-5171 dengan fasa akhtensite ( $\epsilon\text{-MnO}_2$ ).



**Gambar 4.3** Hasil karakterisasi XRD  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth

Pada Gambar 4.3 dapat dilihat bahwa puncak difraksi sudah sesuai dengan acuan. Dalam Gambar ini, terdapat puncak kuat bertanda "\*" pada 25,6° yang berasal dari CC (substrat). Karena kristalinitas karbon lebih baik dari MnO<sub>2</sub>, maka puncak CC terlihat sangat kuat, sedangkan puncak MnO<sub>2</sub> lebih lemah. Selain itu, pada 13,8° terlihat adanya impuritas yang berupa silika. Hal ini diduga dikarenakan pada saat proses pengeringan, *carbon cloth* terkontaminasi dengan silika.

Untuk mendukung hipotesis bahwa penggunaan rasio konsentrasi prekursor 1:1 mmol dalam proses sintesis dapat menghasilkan fasa  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> maka dihitung parameter kisi sampel yang telah di uji XRD dan kemudian di bandingkan dengan parameter kisi yang tertera pada ICDD.  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> memiliki struktur kristal heksagonal dengan parameter kisi  $a=b \neq c$ , setelah dihitung menggunakan persamaan 4.3 maka dapat didapatkan nilai a,b,c.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3)$$

Nilai  $d$  pada persamaan 4.3 didapat dari sampel, nilai  $h, k, l$  di dapat dari ICDD acuan dengan *peak* yang bersesuaian dengan sampel pengujian. Setelah dilakukan perhitungan maka didapatkan parameter kisi dari ketiga sampel yang ditunjukkan pada Tabel 4.2.

**Tabel 4.2** Parameter Kisi  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth 1:1

Parameter	ICDD	NH <sub>4</sub> Br
Kisi	01-089-5171	0,2 mmol
a=b	2,786	2,8
c	4,412	4,51

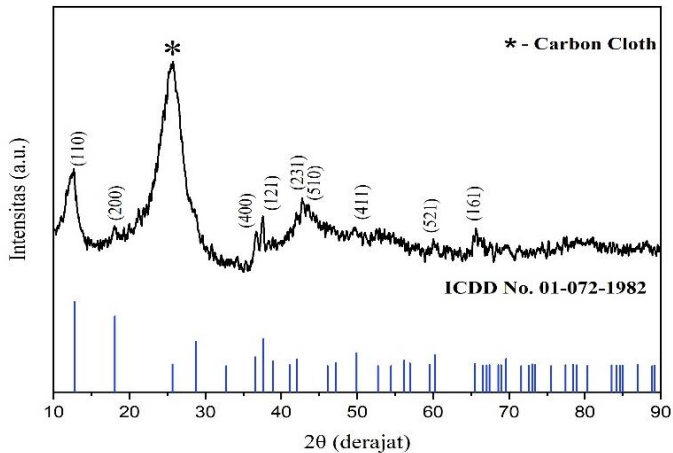
Selain itu, untuk mengetahui ukuran kristal ( $D$ ), dilakukan perhitungan menggunakan data dari puncak difraksi tertinggi yang kemudian diolah menggunakan formula *Scherrer* pada Persamaan 4.4.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (4.4)$$

Dimana  $D$  adalah ukuran kristal ( $\text{\AA}$ ),  $\lambda$  merupakan panjang gelombang  $\text{CuK}\alpha$  pada instrumen PANalytical yaitu sebesar 1.54056  $\text{\AA}$ .  $B$  adalah lebar setengah puncak dari puncak difraksi tertinggi. Berdasarkan persamaan tersebut dapat diketahui bahwa ukuran kristal rata – rata dari MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth dengan konsentrasi NH<sub>4</sub>Br 0,2 mmol adalah 93.395 nm.

#### 4.2.1.2 Konsentrasi NH<sub>4</sub>Br 0,6 mmol

Hasil karakterisasi XRD menunjukkan fasa hollandite ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>) dengan kesesuaian puncak antara material hasil sintesis dan referensi ICDD no. 01-072-1982.



**Gambar 4.4** Hasil Karakterisasi XRD  $\alpha$ - $MnO_2$ /Carbon Cloth

Sama seperti pada Gambar 4.3, pada Gambar 4.4 terdapat puncak difraksi tajam yang menunjukkan *peak* dari *carbon cloth*. Pada Gambar 4.4 juga terlihat puncak difraksi yang lebih banyak, sesuai dengan polimorfik  $\alpha$ - $MnO_2$ . Perubahan struktur polimorfik dari akhtensite ( $\epsilon$ - $MnO_2$ ) menjadi hollandite dikarenakan semakin meningkatnya konsentrasi  $NH_4Br$  maka  $NH_4^+$  akan menstabilisasi ion untuk pembentukan tunnel yang lebih stabil (tunnel  $2 \times 2$ ) sedangkan  $Br^-$  akan berperan dalam menurunkan tingkat pembentukan  $Mn^{4+}$ . Sehingga, struktur tunnel akan lebih stabil, tetapi jumlah  $MnO_2$  akan lebih sedikit.

Untuk mendukung hipotesis bahwa penggunaan rasio konsentrasi prekursor 1:3 mmol dalam proses sintesis dapat menghasilkan fasa  $\alpha$ - $MnO_2$  maka dihitung parameter kisi sampel yang telah di uji XRD dan kemudian di bandingkan dengan parameter kisi yang tertera pada ICDD.  $\alpha$ - $MnO_2$  memiliki struktur kristal tetragonal dengan parameter kisi  $a=b \neq c$ , setelah dihitung menggunakan persamaan 4.5 maka dapat didapatkan nilai  $a, b, c$ .

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.5)$$

Nilai  $d$  pada persamaan 4.5 didapat dari sampel, nilai  $h, k, l$  di dapat dari ICDD acuan dengan peak yang bersesuaian dengan sampel pengujian. Setelah dilakukan perhitungan maka didapatkan parameter kisi dari ketiga sampel yang ditunjukkan pada Tabel 4.3.

**Tabel 4.3** Parameter Kisi  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth 1:3

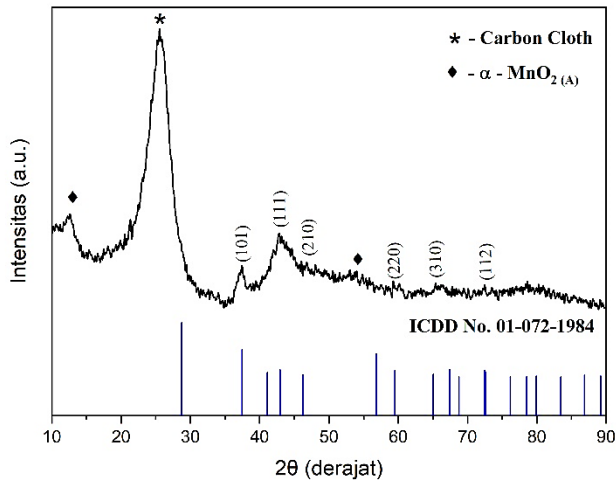
Parameter	ICDD	NH <sub>4</sub> Br
Kisi	01-072-1982	0,6 mmol
a=b	9,815	9,815
c	2,847	2,847

Pada Tabel 4.3 dapat dilihat bahwa parameter kisi MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth 1:3 sudah sangat sesuai dengan acuan (kemiripan 100%). Selain itu, ukuran kristal  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth 1:3 juga diukur menggunakan persamaan 4.4 dimana didapatkan ukuran kital rata-ratanya adalah 22.736 nm.

#### 4.2.1.3 Konsentrasi NH<sub>4</sub>Br 1 mmol

Pada sampel ini terbentuk fasa pyrolusite ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>) dengan struktur kristal tetragonal yang sesuai dengan acuan ICDD no. 01-072-1984 (Gambar 4.5).





**Gambar 4.5** Hasil Karakterisasi XRD  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ /Carbon Cloth

Pada Gambar 4.5 dapat dilihat bahwa puncak difraksi yang terdapat pada sampel sudah sesuai dengan acuan. Tetapi, pada  $12,3^\circ$  dapat terlihat puncak difraksi yang disebabkan oleh  $\alpha$ - $\text{MnO}_{2(A)}$ , yang merupakan struktur amorfus dari polimorfik  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ .  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ /Carbon Cloth yang diperoleh memiliki kristalinitas yang tidak baik, dibuktikan dengan tidak adanya salah satu puncak difraksi yang penting pada  $29^\circ$ .  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  terbentuk melalui *solid-state transformation* dimana terjadi de-interkalasi ion potassium melalui difusi tunnel  $2 \times 2$  pada polimorfik hollandite. Hal ini terjadi sesuai dengan aturan Ostwald yang menyatakan selama proses kristalisasi, struktur yang kurang stabil akan dibentuk pertama (dalam hal ini adalah  $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$ ) hingga ke struktur yang lebih stabil ( $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ).  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  dianggap struktur yang paling stabil dibandingkan dengan semua struktur polimorfik lainnya dikarenakan struktur tunnelnya yang  $1 \times 1$  dan sangat stabil di segala reaksi dan kondisi.

Untuk mendukung hipotesis bahwa penggunaan rasio konsentrasi prekursor 1:3 mmol dalam proses sintesis dapat

menghasilkan fasa  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> maka dihitung parameter kisi sampel dengan persamaan 4.4 yang dapat dilihat pada Tabel 4.4.

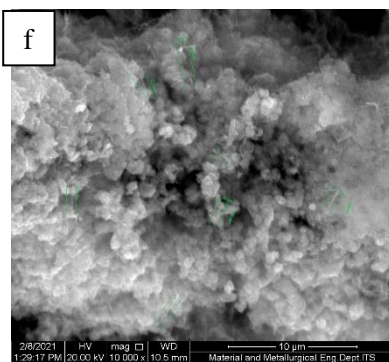
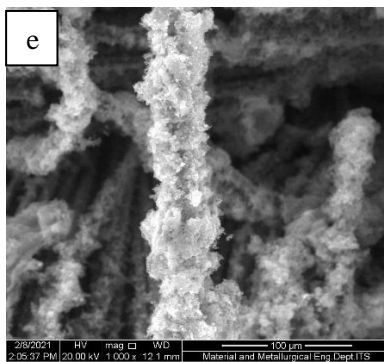
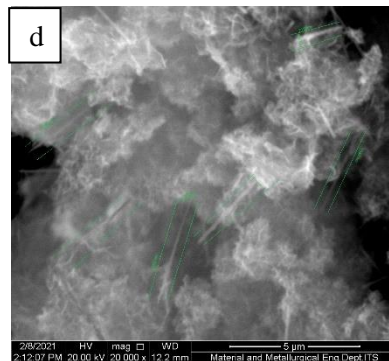
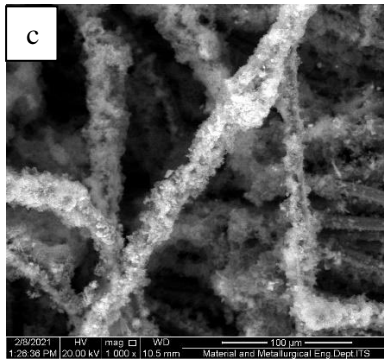
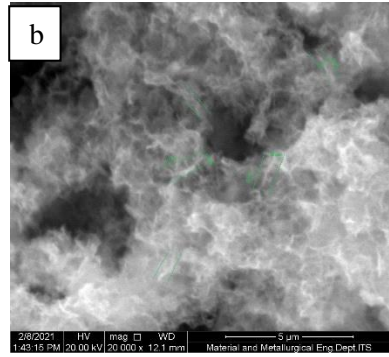
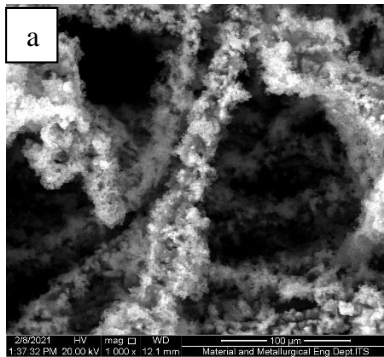
**Tabel 4.4** Parameter Kisi  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/Carbon Cloth 1:3

Parameter	ICDD	NH <sub>4</sub> Br 1
Kisi	01-072-1984	mmol
a=b	4,3880	4,385
c	2,8650	2,861

Terdapat sedikit perbedaan dari parameter kisi yang terdapat pada sampel dengan ICDD acuan, hal ini bisa disebabkan karena parameter c merupakan parameter yang sensitif pada ion potassium sedangkan pada hasil XRD terdapat fasa yang lain yaitu  $\alpha$ -MnO<sub>2(A)</sub>. Selain itu, pengukuran kristal dilakukan menggunakan persamaan 4.3 dan didapatkan ukuran kristal 7,341 nm, tetapi ukuran ini tidak merata. Dari hasil perhitungan juga terdapat kristal yang berukuran 93 nm.

#### 4.2.2 Analisa Hasil Karakterisasi *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Untuk mendapatkan informasi mengenai morfologi nano, dilakukan pengujian dengan menggunakan *scanning electron microscope* (SEM). Pengujian ini bertujuan untuk mengetahui apakah pengaruh penambahan NH<sub>4</sub>Br pada proses sintesis MnO<sub>2</sub> melalui proses *microwave-assisted hydrothermal*, mampu membentuk morfologi berukuran nano. menurut Guo<sup>55</sup> morfologi nano didefinisikan sebagai semua material dalam bentuk solid dengan diameter kurang dari 100nm.



**Gambar 4.6** Perbesaran rendah dan tinggi hasil SEM sampel; (a- b)  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol, (c-d)  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,6 mmol dan (e-f)  $\text{NH}_4\text{Br}$  1 mmol

Gambar 4.6 menunjukkan Gambar SEM dari komposit  $\text{MnO}_2/\text{CC}$  yang disiapkan pada konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  yang berbeda. Pada konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol substrat CC tidak tertutup dengan nanopartikel  $\text{MnO}_2$  secara keseluruhan dan semakin besar konsentrasi maka substrat CC benar-benar tertutup dengan agregat nanopartikel  $\text{MnO}_2$  (Gambar 4.6e). Hal ini dapat diakibatkan oleh ukuran nanopartikel yang dapat dilihat pada Tabel 4.5

**Tabel 4.5** Dimensi partikel berdasar hasil SEM

Konsentrasi $\text{NH}_4\text{Br}$ (mmol)	Diameter (nm)
0,2	42 - 61
0,6	30 - 43
1	72 - 92

Berdasarkan Gambar 4.6 dan distribusi ukuran pada Tabel 4.5, penambahan konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  mempengaruhi dimensi daripada morfologi yang terstruktur, semakin bertambah konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  dapat mengubah morfologi dari  $\text{MnO}_2$ . Pada konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol, nanopartikel berbentuk *nanowires*, *nanorods* dan aglomerat dengan berbagai macam variasi diameter (Gambar 4.6b) dimana diameter partikel disini yang diukur adalah partikel dengan bentuk *nanowires* dan *nanorods* lalu ketika konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  meningkat menjadi 0,6 mmol maka nanopartikel tersebut ditransformasikan menjadi  $\text{MnO}_2$  *nanowires* dengan diameter 30 – 43 nm dimana partikel masih tidak homogen dan ada aglomerat (Gambar. 4.6d). Lebih lanjut ketika konsentrasi ditingkatkan menjadi 1 mmol  $\text{MnO}_2$  *nanowires* berevolusi menjadi *nanorods* yang berjumlah sangat sedikit dengan aglomerasi yang lebih banyak (Gambar 4.6f). Sehingga pada Gambar 4.6e

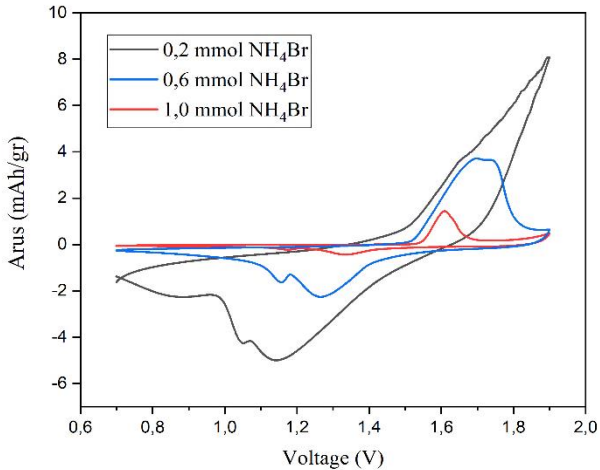
nanopartikel  $\text{MnO}_2$  terlihat lebih banyak dikarenakan aglomerasi pada permukaannya.

Hasil dari pengujian ini bersesuaian dengan penelitian yang dilakukan oleh Gao dkk<sup>50</sup>, dimana ketika konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ditambahkan, morfologi nanowire yang diperoleh semakin pendek. Dimana pada penelitian ini mengubah *nanowire* menjadi *nanorod* dan kemudian aglomerat. Dapat disimpulkan bahwa konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  berlebih mengakibatkan meningkatnya mekanisme *aggregation* pada saat *hydrothermal*. Mekanisme pertumbuhan *nanowire* diawali dengan terjadinya *nucleation* atau pengintian, kemudian terjadi agregasi dimana antar inti yang terbentuk saling mengikat kearah memanjang kemudian terjadi pengabungan antara inti-inti yang terbentuk.

### 4.3 Pengujian Performa Elektrokimia

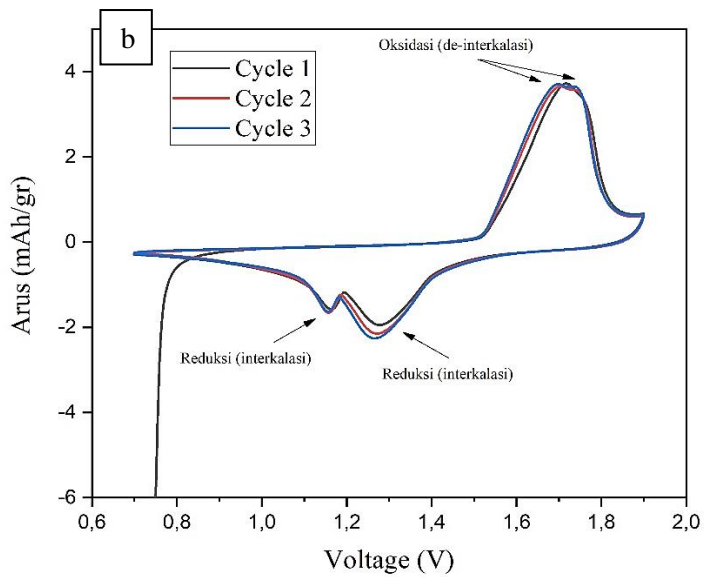
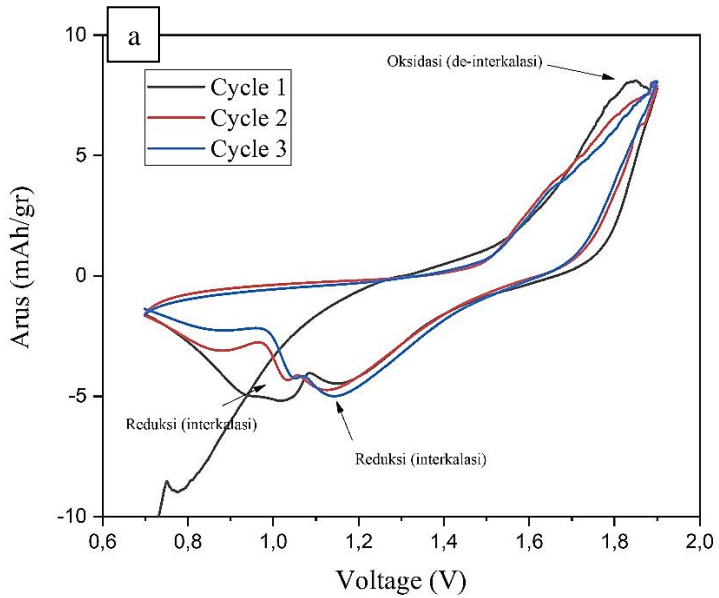
#### 4.3.1 Analisa Hasil Pengujian *Cyclic Voltammetry* (CV)

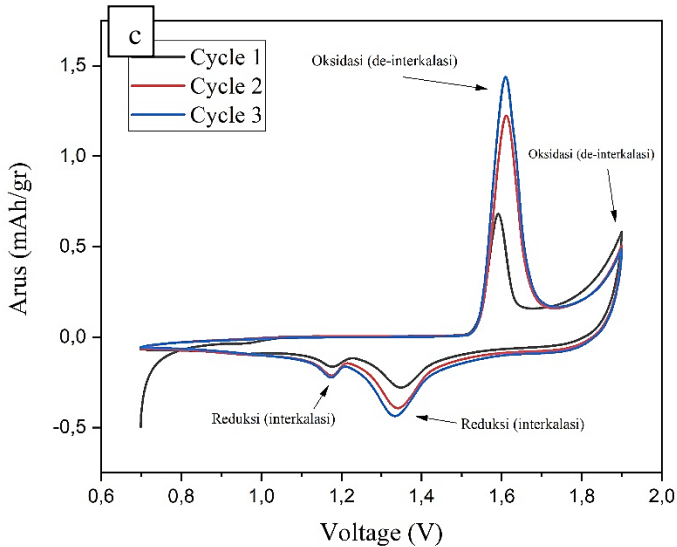
Uji CV dilakukan untuk mengetahui fenomena oksidasi dan reduksi yang terjadi pada rangkaian baterai. Reaksi oksidasi dan reduksi pada baterai seng sekunder tipe CR2023 dengan variasi penambahan konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  yaitu 0,2 mmol, 0,6 mmol dan 1 mmol. Berikut hasil pengujian CV yang ditampilkan dalam bentuk grafik yang dapat dilihat pada Gambar 4.6.



**Gambar 4.7** Grafik Hasil Pengujian *Cyclic Voltammetry*

Berdasarkan hasil pengujian CV dapat diamati grafik yang terbentuk akibat pengaruh konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  yang disajikan pada Gambar 4.7. Dari Gambar tersebut didapatkan informasi mengenai intensitas arus oksidasi dan reduksi yang didapat pada *scan rate* 2 mV/s. Terlihat bahwa sampel  $\text{MnO}_2/\text{Carbon Cloth}$  yang memiliki arus oksidasi dan reduksi tertinggi adalah sampel dengan konsentrasi prekursor 1:1 dengan struktur polimorfik akhtensite. Untuk mengetahui informasi yang lebih lengkap, maka perlu diketahui grafik *cyclic voltammetry* per- *cycle* yang dapat dilihat pada Gambar 4.8.





**Gambar 4.8** Grafik hasil pengujian *cyclic voltammetry* dengan variasi konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  (a) 0,2 mmol, (b) 0,6 mmol dan (c) 1 mmol

Mekanisme penyimpanan muatan katoda  $\text{MnO}_2$  pada baterai seng didasarkan pada dua proses, salah satunya adalah interkalasi / de-interkalasi. Konversi energi dan kemampuan penyimpanan  $\text{MnO}_2$  terutama berasal dari kemampuannya dalam reaksi redoks yang cepat antara Mn (III) dan Mn (IV) dengan interkalasi kation proton secara massal setelah reduksi diikuti dengan de-interkalasi saat oksidasi. Kontribusi mekanisme penyimpanan muatan tergantung pada struktur kristal, luas permukaan, porositas dan interkalasi kation.

Terdapat perbedaan yang signifikan antara kurva *cyclic voltammetry*  $\epsilon\text{-MnO}_2$  dengan  $\alpha\text{-MnO}_2$  dan  $\beta\text{-MnO}_2$  sedangkan tidak terdapat perbedaan yang signifikan pada kurva *cyclic voltammetry*  $\alpha\text{-MnO}_2$  dengan  $\beta\text{-MnO}_2$ . Hal ini dikarenakan akhtensite ( $\epsilon\text{-MnO}_2$ ) memiliki tunnel yang besar dan rapat tetapi tidak beraturan, sehingga meskipun proses interkalasi pada 1,12 V



dan 1,19 V dan de-interkalasi  $H^+$  dan  $Zn^{2+}$  pada 1,89 V berlangsung cepat, tetapi kurang stabil (Gambar 4.8a).

Pada Gambar 4.8 b, puncak katodik yang berpusat di sekitar 1,15 dan 1,30 V dikaitkan dengan penyisipan  $H^+$  ke dalam host  $\alpha$ - $MnO_2$  ( $H^+$  adalah pembawa muatan utama dalam proses ini), dan puncak anodik berpusat pada 1,76 V dengan bahu pada 1,82 V sesuai dengan ekstraksi  $H^+$  dari katoda  $\alpha$ - $MnO_2$  menyertai reaksi antara Mn (IV) dan Mn (III) / Mn (II). Hal ini membuktikan adanya reaksi *step-wise*  $Zn^{2+}$  dan  $H^+$  yang telah dijelaskan pada Bab 2.2. Dapat diketahui juga bahwa sampel  $\alpha$ - $MnO_2$ /Carbon Cloth memiliki reaksi reduksi dan oksidasi yang lebih stabil dibandingkan dari sampel dengan struktur polimorfik  $\epsilon$ - $MnO_2$  dan  $\beta$ - $MnO_2$ , yang dapat dilihat dengan bentuk kurva yang tumpang tindih hingga siklus ketiga. Hal ini dikarenakan  $\alpha$ - $MnO_2$  memiliki *tunnel* 2x2 berukuran 4.6 Å yang cocok untuk proses interkalasi dan de-interkalasi ion  $Zn^{2+}$ .

Pada  $\beta$ - $MnO_2$ , tunnel yang dimiliki adalah tunnel 1x1 dimana *tunnel* ini lebih sempit dan kurang cocok untuk proses masuk dan keluarnya ion  $Zn^{2+}$  sehingga puncak arus oksidasi yang terletak pada 1,6 V dan 1,8 V beserta reduksi yang terletak pada 1,18 V dan 1,38 V terlihat lebih lemah dari sampel lain. Secara umum, semua sampel memiliki puncak arus oksidasi dan reduksi yang terlihat jelas. Hal ini membuktikan adanya hukum faraday (reaksi *reversible*) baterai sekunder yang dapat dibuktikan dengan Tabel 4.6.

**Tabel 4.6** Perbandingan parameter *Cyclic Voltammetry*

Konse ntrasi $NH_4Br$	$E_{pa}$ (mV)	$I_{pa}$ (mAh/gr)	$E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}$ (mAh/gr)	$\Delta E_p$ (mV)	$E_2^1$ (mV)
0,2 mmol	1896	6.25	1142	5.28	754	1519
0,6 mmol	1704	3.5	1290	2.46	414	1480

---



---

1 mmol	1609	1.35	1332	0.40	277	1470
-----------	------	------	------	------	-----	------

---

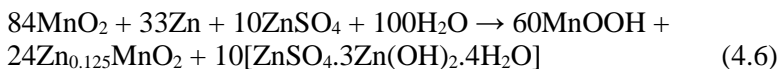
Reaksi redoks dikatakan reversibel jika  $\Delta E_p = E_{pred} - E_{pox} = 59 \text{ mV}/n$  dimana  $n$  adalah jumlah elektron (dalam hal ini reaksi dikatakan reversibel jika  $\Delta E_p = 59 \text{ mV}$  dan kelipatannya)<sup>55</sup>. Dalam Tabel 4.6 terjadi perbedaan nilai  $\Delta E_p$  sampel dengan  $\Delta E_p$  ideal, hal ini dapat disebabkan oleh transfer elektron yang lambat dan hambatan elektrolit, dimana hal ini bisa dibuktikan lebih lanjut dengan pengujian *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS). Perbandingan kecepatan transfer elektron dari sampel dapat dilihat pada Tabel 4.7.

**Tabel 4.7** Perbandingan jumlah perpindahan elektron sampel

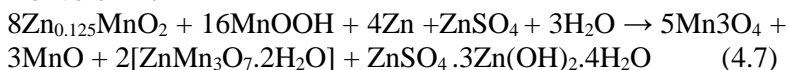
Konsentrasi NH <sub>4</sub> Br (mmol)	Perpindahan Elektron ( $\frac{\Delta E_p}{59}$ )
0,2	13
0,6	7
1	5

Terlihat perbedaan yang signifikan dari sampel dengan konsentrasi NH<sub>4</sub>Br 0,2 mmol dan dengan konsentrasi NH<sub>4</sub>Br 0,6 mmol, sedangkan pada konsentrasi NH<sub>4</sub>Br 0,6 mmol dan 1 mmol perpindahan elektron tidak terjadi perbedaan secara signifikan. Reaksi redoks pada katoda akan mengikuti persamaan sebagai berikut:

Interkalasi H<sup>+</sup>/Zn<sup>2+</sup>



Konversi H<sup>+</sup>/Zn<sup>2+</sup>

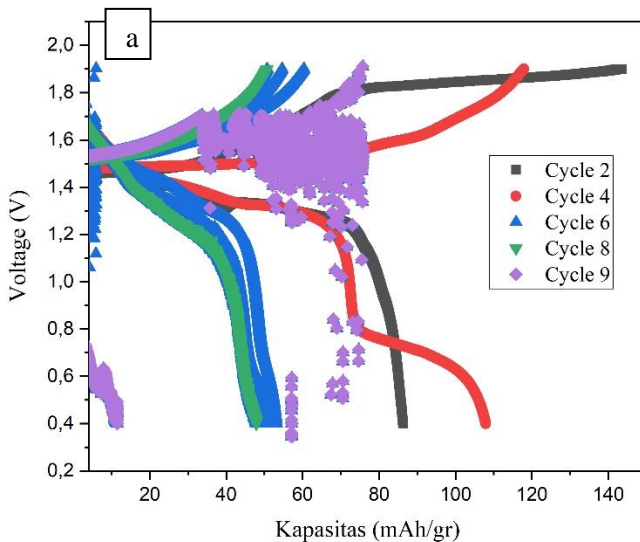


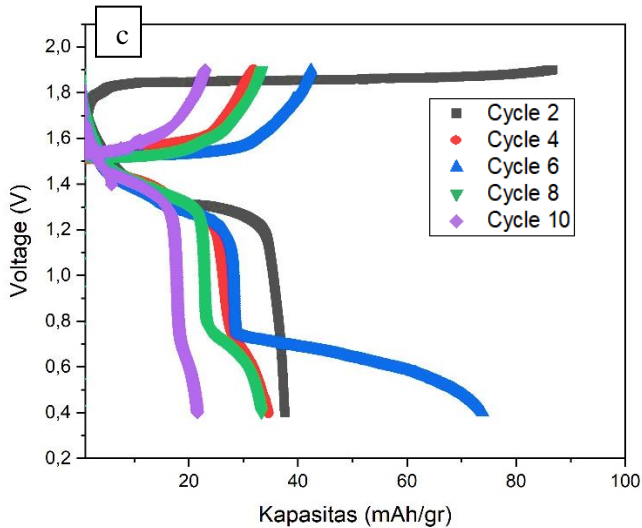
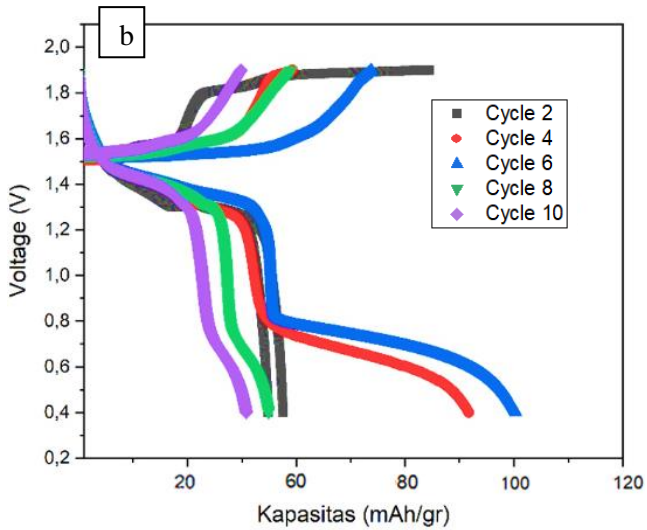
Oksidasi  $Zn^{2+}$



### 4.3.2 Analisa Hasil Pengujian *Galvanostatic Charge Discharge* (GCD)

Pengujian *Galvanostatic Charge discharge* dilakukan menggunakan instrumen galvanostat. Tujuan dari pengujian ini adalah untuk memperoleh kapasitas spesifik dari katoda pada saat charging, maupun discharging dan dapat juga diperoleh data mengenai stabilitas katoda saat interkalasi dan de-interkalasi ion  $Zn^{2+}$ . Informasi pada saat *charging* dan *discharging* disajikan dalam bentuk kurva pada Gambar 4.9.





**Gambar 4.9** Grafik Hasil Pengujian *Galvanostatic Charge-Discharge* dengan variasi konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  (a) 0,2 mmol, (b) 0,6 mmol dan (c) 1 mmol

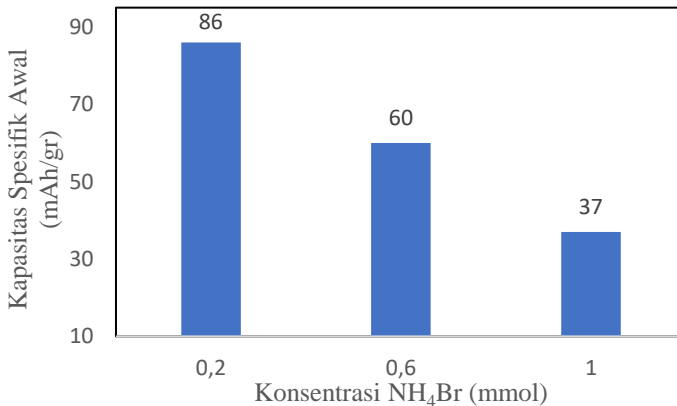
Katoda dengan penambahan 1 mmol  $\text{NH}_4\text{Br}$ , hanya memiliki kapasitas spesifik 30.2 mAh/g pada siklus kedua, lebih kecil dibandingkan dengan sampel dengan konsentrasi 0,2 mmol  $\text{NH}_4\text{Br}$  dan 0,6 mmol  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Bahkan mengalami penurunan kapasitas yang signifikan menjadi 21.5 mAh/g dengan kata lain mengalami *capacity loss* sebesar 37% pada siklus ke 10. Hal ini mengindikasikan beberapa kemungkinan, yaitu material katoda tidak mampu menahan ekspansi volume pada proses redoks dimana CC akan kehilangan ikatan dengan  $\text{MnO}_2$ , yang kedua adalah berkurangnya transfer  $\text{H}^+$  karena terbentuknya *solid electrolyte interphase* (SEI), dan yang ketiga adalah terjadi pasivasi anoda.

Pada Tabel 4.8 dapat dilihat bahwa pada sampel dengan konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,6 mmol dan 1 mmol, siklus 6 memiliki kapasitas spesifik tertinggi, bahkan mencapai 71% lebih tinggi dari siklus pertama (pada sampel dengan konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,6 mmol), sedangkan pada sampel dengan konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol siklus 4 adalah siklus dengan kapasitas spesifik tertinggi. Hal ini dapat disebabkan oleh (1) *assembly coin cell* yang tidak baik. Sehingga, pada siklus awal tidak semua  $\text{MnO}_2$  di elektroda aktif. Kemudian di siklus – siklus selanjutnya, karena perubahan volume, lebih banyak partikel  $\text{MnO}_2$  yang terkena elektrolit atau terhubung ke jalur konduktif, sehingga akan mengarah pada peningkatan kapasitas dan (2) material aktif membutuhkan waktu untuk reaksi redoks.

**Tabel 4.8** Perbandingan kapasitas spesifik dan *capacity loss*

Konsentrasi $\text{NH}_4\text{Br}$ (mmol)	Kapasitas Spesifik (mAh/gr)			<i>Capacity Loss</i> (%)	
	Siklus 2	Siklus 6	Siklus 10	Siklus 2 - 10	Siklus 6 - 10
0,2	86.23	107.93 (siklus 4)	-	-	-
0,6	59.84	104.46	45.79	22	56
1	30.2	73.92	21.56	37	71

Dapat dilihat dari Tabel 4.8 bahwa  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol menghasilkan kapasitas spesifik pada siklus kedua mencapai 86.23 mAh/g yang ditunjukkan pada kurva (4.6 b) dan mengalami peningkatan pada siklus ke-empat hingga 107.93 mAh/gr dimana kapasitas ini merupakan kapasitas tertinggi dari ketiga sampel. Tetapi, dapat dilihat bahwa pada *cycle* 9 terjadi kegagalan pada saat proses *charge-discharge*, sehingga *cycle* 10 tidak ditampilkan karena baterai sudah rusak. Hal ini menunjukkan ke tidak stabilan polimorfik seperti yang sudah dijelaskan pada sub bab *cyclic voltammetry* (Bab 4.3.1). Dimana baterai dengan polimorfik ini tidak mampu mengalami reaksi oksidasi yang baik. Semakin besar konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  maka kapasitas spesifik awal semakin kecil dan *capacity loss* semakin besar, meskipun pada konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol dan 0,6 mmol tidak terdapat perbedaan yang signifikan (Gambar 4.10).



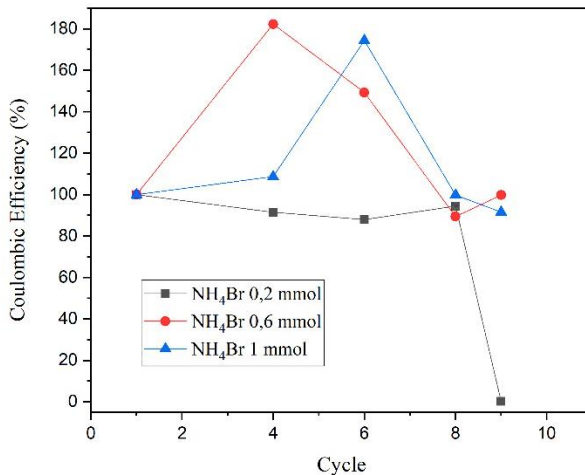
**Gambar 4.10** Grafik perbandingan kapasitas spesifik awal sampel

Meskipun  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol memiliki kapasitas spesifik tertinggi dan *capacity fading* terendah tetapi proses *charge* dan *discharge* yang buruk, dibuktikan dengan gagalnya baterai pada siklus 10 (Gambar 4.9a). Sedangkan ARZIB dengan konsentrasi

NH<sub>4</sub>Br 0,6 mmol memiliki kapasitas spesifik awal yang serupa dengan NH<sub>4</sub>Br 0,2 mmol tetapi jauh lebih stabil.

Untuk mengetahui prediksi umur dan ketahanan baterai maka dapat dihitung dengan CE (*Coulumbic Efficiency*). CE adalah rasio *discharge capacity* dengan *charge capacity* elektroda tertentu dalam sel. Karena kapasitas diukur dengan aliran muatan total ke / dari elektroda dan kapasitas total ARZIB biasanya dibatasi oleh katoda, CE dapat dinyatakan sebagai rasio antara jumlah ion Zn<sup>2+</sup> atau elektron ke katoda dan jumlah Zn<sup>2+</sup> atau elektron yang berangkat dari katoda dalam satu siklus penuh. Untuk mencari CE dapat dihitung dengan persamaan 4.6 dan hasil perhitungan dapat dilihat pada Gambar 4.11.

$$CE(\%) = \frac{\text{discharge capacity}}{\text{charge capacity}} \quad (4.6)$$



**Gambar 4.11** Perbandingan *coulombic efficiency* sampel

Dengan asumsi tidak ada reaksi sampingan pada elektroda dalam sel yang ideal, aliran Zn<sup>2+</sup> atau elektron harus sepenuhnya merupakan reaksi kimia *reversible*. Maka menurut persamaan 4.6

CE yang ideal adalah 100%. Pada Gambar 4.9 dapat dilihat bahwa pada awalnya CE semua sampel bernilai 100% dan kemudian terjadi lonjakan tajam pada sampel  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,6 mmol dan  $\text{NH}_4\text{Br}$  1 mmol hingga melebihi 100%. Hal ini dapat disebabkan karena (1) perpindahan ion  $\text{Zn}^{2+}$  yang tidak teratur selama proses pelepasan muatan. Jika ion  $\text{Zn}^{2+}$  lebih sedikit interkalasi karena beberapa gangguan struktural pada elektroda selama proses *discharging* dan jumlah maksimum ion zinc dilepaskan selama proses *charging*, *coulombic efficiency* dapat melebihi 100%. Fenomena ini dapat menyebabkan kegagalan struktur material aktif dan (2) Reaksi sampingan selama proses *charging*. Reaksi sampingan dapat membuat kapasitas yang dihasilkan terlihat lebih banyak daripada jumlah ion zinc yang dilepaskan.

**Tabel 4.9** Perbandingan CE cycle 10

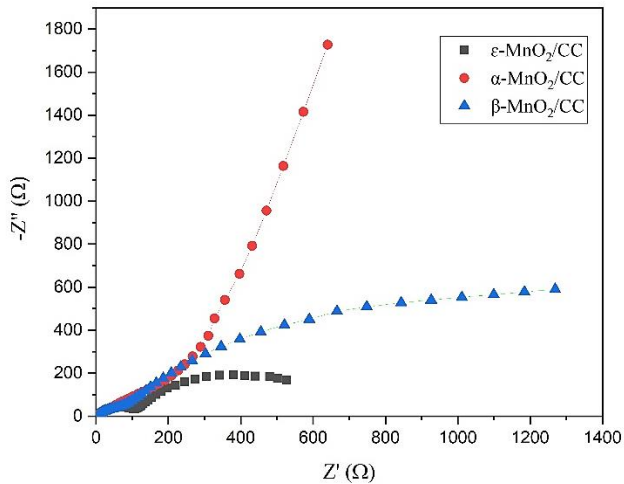
Konsentrasi $\text{NH}_4\text{Br}$ (mmol)	<i>Coulombic Efficiency</i> Siklus 10 (%)
0,2	0.16
0,6	99.76
1	91.62

Pada Tabel 4.9 dapat dilihat bahwa sampel dengan konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  memiliki CE terbesar pada siklus ke – 10. Hal ini membuktikan bahwa baterai masih dapat beroperasi secara optimal. Sedangkan sampel yang memiliki CE paling rendah adalah sampel dengan konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol, dimana hal ini mendukung Gambar 4.9a dimana pada siklus ke – 10, terjadi kegagalan pada baterai. Penyebab dari hal ini dapat dikarenakan ukuran kristal akhtensite yang besar, dan struktur kristalnya yang ‘padat’ sehingga pada awal *charging* dan *discharging* menunjukkan ketahanan yang bagus tapi makin lama makin menurun karena material aktif tidak dapat kembali seperti semula, dan struktur kristal mengalami *defect* lebih cepat.



### 4.3.3 Analisa Hasil Pengujian *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)

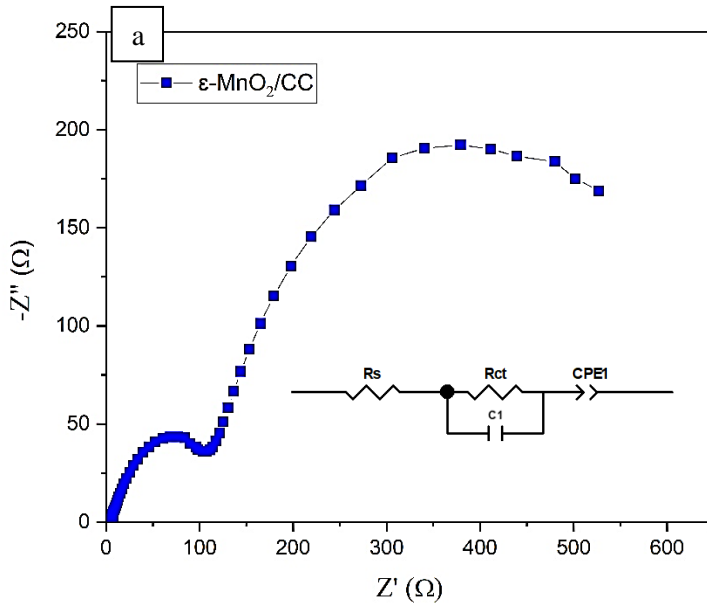
Nilai dari impedansi diperlukan untuk melakukan interpretasi kecepatan difusi  $Zn^{2+}$ . Berikut adalah plot kurva dari hasil pengujian EIS dengan pengaruh konsentrasi  $NH_4Br$  0,2 mmol, 0,6 mmol dan 1 mmol terhadap proses sintesis katoda  $MnO_2/CC$ . Pada Gambar 4.12 ditampilkan kurva Nyquist dari ketiga sampel.

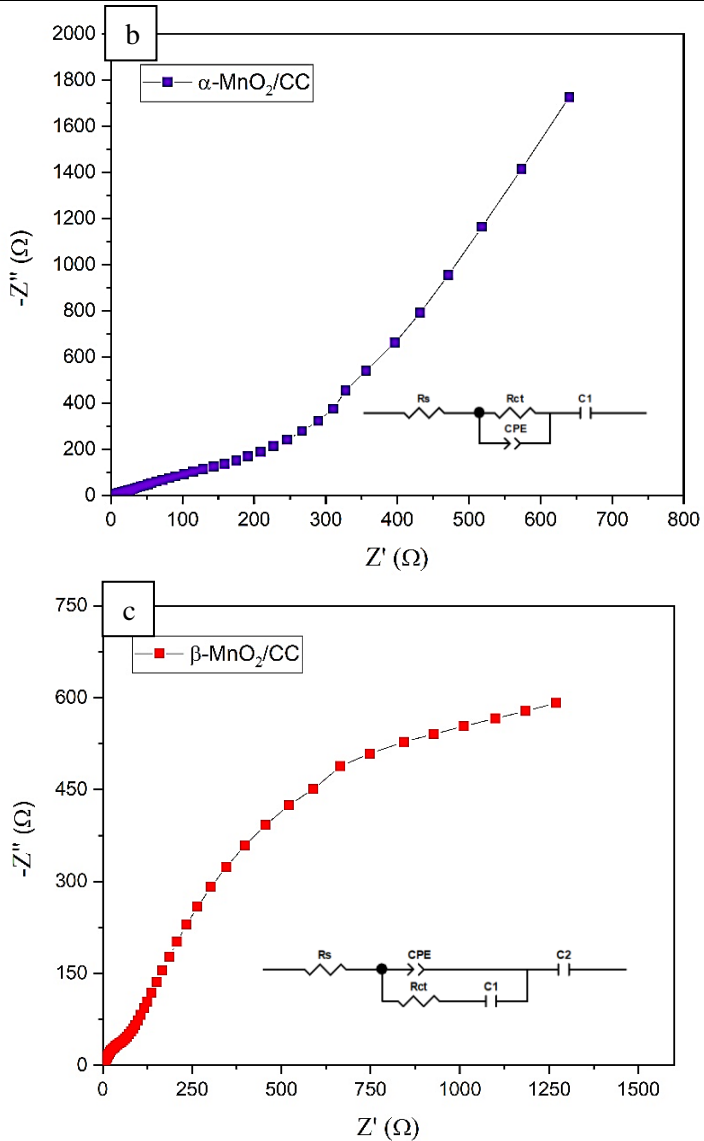


**Gambar 4.12** Grafik Hasil Pengujian EIS dengan variasi konsentrasi  $NH_4Br$  0,2 mmol, 0,6 mmol dan 1 mmol

Pada Gambar 4.12 dapat dilihat bahwa pada konsentrasi  $NH_4Br$  0,6 mmol maka kurva EIS akan semakin linear. Sedangkan, pada konsentrasi  $NH_4Br$  rendah (0,02 mmol) kurva EIS akan membentuk *semi-circle*. Untuk memahami parameter impedansi, plot Nyquist dipasang ke model sirkuit elektronik yang ditunjukkan pada Gambar 4.13. Dimana  $R_s$  mewakili resistansi elektrolit (setara dengan frekuensi tinggi intersep pada sumbu Z atau x nyata),  $R_{ct}$  adalah resistansi transfer muatan (sama dengan

diameter setengah lingkaran),  $C_1$  adalah lapisan kapasitansi permukaan, dan CPE mewakili dispersi frekuensi karena adanya SEI. Untuk perilaku kapasitif yang ideal, garis di wilayah frekuensi rendah harus sejajar dengan sumbu z imajiner dan membentuk kemiringan  $90^\circ$ , sedangkan untuk perilaku difusi yang ideal garis di wilayah frekuensi rendah sebaiknya membentuk kemiringan  $45^\circ$ . Pada Gambar 4.13b digunakan  $C_2$  dikarenakan adanya dispersi pada frekuensi rendah karena elektroda yang non-homogen.





**Gambar 4.13** Grafik hasil fitting EIS dengan variasi konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  (a) 0,2 mmol, (b) 0,6 mmol dan (c) 1 mmol

Dari hasil plotting grafik EIS dapat diketahui *charge transfer resistance* ( $R_{ct}$ ) yang menyatakan besarnya tahanan suatu elektroda dan *sheet resistance* ( $R_s$ ) yang menyatakan besarnya tahanan dari elektrolit yang digunakan. Pengaruh penambahan konsentrasi  $NH_4Br$  terhadap  $R_{ct}$  dapat dilihat pada Tabel 4.10 dimana  $R_{ct}$  tertinggi dimiliki oleh sampel dengan konsentrasi  $NH_4Br$  1 mmol.

**Tabel 4.10** Perbandingan nilai  $R_s$  dan  $R_{ct}$  sampel

Konsentrasi $NH_4Br$ (mmol)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )
0,2	4.08	53.88
0,6	2.62	85.6
1	3.09	91.18

Nilai  $R_{ct}$  dan  $R_s$  ditunjukkan pada Tabel 4.8, dimana ada perbedaan  $R_s$  pada setiap sampel. Perbedaan ini dapat diakibatkan oleh proses *assembly* manual dimana jumlah elektrolit yang digunakan serta tekanan pada penjepit yang digunakan untuk pengujian dapat menyebabkan perbedaan. Sampel dengan konsentrasi  $NH_4Br$  0,2 mmol memiliki  $R_{ct}$  yang lebih kecil diantara sampel lain sehingga dapat diinterpretasikan bahwa kecepatan difusi  $Zn^{2+}$  lebih baik pada konsentrasi tersebut, sehingga konduktivitas baterai semakin meningkat. Tetapi, performa baterai tidak dilihat dari nilai  $R_{ct}$  saja tetapi juga dengan kategori lainnya.

Berdasarkan hasil dari pengujian CV (Gambar 4.6), sampel  $NH_4Br$  0,2 mmol ( $\epsilon-MnO_2$ ) memiliki arus oksidasi dan reduksi tertinggi, tetapi kurang stabil dengan  $\Delta E_p$  yang tinggi, dimana semakin tinggi  $\Delta E_p$  maka reaksi oksidasi dan reduksi semakin lambat. Selain itu, meskipun  $\epsilon-MnO_2$  memiliki kapasitas spesifik awal tertinggi, tetapi masa hidup singkat (Gambar 4.9a).

Pada sampel  $NH_4Br$  1 mmol (polimorf  $\beta-MnO_2$ ), dari semua pengujian membuktikan bahwa sampel ini mempunyai sifat yang inferior dibandingkan sampel lainnya. Hal ini dapat disebabkan oleh ukuran tunnel 1x1, yang tidak cocok untuk mengakomodasi ion  $Zn^{2+}$  dan ukuran kristalnya yang berbeda-beda (non homogen).

Selain itu bentuk partikel yang tidak homogen dan mayoritas adalah aglomerat dapat menyebabkan penurunan efektifitas interkalasi dan de-interkalasi. Sehingga, katoda baterai yang memiliki performa paling baik adalah katoda dengan konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,6 mmol ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ). Hal ini dibuktikan dengan kurva CV yang stabil, kapasitas spesifik awal yang cukup tinggi dan tidak jauh berbeda dengan  $\epsilon\text{-MnO}_2$ , *capacity loss* yang rendah, dan *coulombic efficiency* yang tinggi bahkan hingga *cycle* 10 (Gambar 4.9). Meskipun  $R_{ct}$   $\alpha\text{-MnO}_2$  lebih besar dari  $\epsilon\text{-MnO}_2$  (85.6 ohm), secara umum performa elektrokimia baterai  $\alpha\text{-MnO}_2$  lebih baik dari  $\epsilon\text{-MnO}_2$ . Hal ini dikarenakan tunnel  $\alpha\text{-MnO}_2$  yang berukuran  $2 \times 2$  dan ukuran kristal  $\alpha\text{-MnO}_2$  yang lebih kecil dari sampel lain (22.7 nm) selain itu morfologi *nanowires* telah terbentuk meskipun tidak homogen sehingga memperpendek jalur difusi  $\text{Zn}^{2+}$  pada katoda dimana hal ini dapat meningkatkan konduktivitas katoda dan performa baterai secara keseluruhan.

## BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

### 5.1 Kesimpulan

Adapun kesimpulan yang diperoleh dari penelitian ini adalah:

1. Sintesis katoda  $\text{MnO}_2/\text{CC}$  menggunakan metode *microwave-assisted hydrothermal* berhasil dilakukan. Pengaruh konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  pada proses sintesis  $\text{MnO}_2/\text{Carbon Cloth}$  akan sangat mempengaruhi struktur polimorfik  $\text{MnO}_2$ . Semakin meningkat konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  akan menimbulkan struktur polimorfik yang lebih stabil, dimana hal ini sesuai dengan aturan Ostwald. Pada konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol terbentuk polimorfik akhtensite ( $\epsilon\text{-MnO}_2$ ), pada konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,6 mmol terbentuk polimorfik hollandite ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ), dan pada konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  1 mmol terbentuk polimorfik pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ).
2. Performa elektrokimia *aqueous rechargeable zinc-ion battery* lebih baik pada konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,6 mmol dikarenakan membentuk struktur polimorfik hollandite ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) dengan kapasitas spesifik awal 59.84 mAh/gr, *capacity loss* lebih kecil (22% pada *cycle* 10), *coulombic efficiency* tinggi (99.76%),  $R_{ct}$  sebesar 85.6, dan proses interkalasi dan de-interkalasi yang lebih stabil.

### 5.2 Saran

Adapun saran yang dapat diberikan pada penelitian ini adalah:

1. Perlu diadakan penelitian lanjutan tentang penggunaan polimorfik akhtensite ( $\epsilon\text{-MnO}_2$ ) pada baterai sekunder.
2. Melakukan *crimping* pada baterai sebelum dilakukan pengujian.
3. Memperhatikan dimensi *autoclave* dan kerapatan tutupnya karena akan sangat berpengaruh pada hasil sintesis.

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## DAFTAR PUSTAKA

1. Ming, J., Guo, J., Xia, C., Wang, W. & Alshareef, H. N. Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications. *Materials Science and Engineering R: Reports* vol. 135 (2019).
2. Li, C., Zhang, X., He, W., Xu, G. & Sun, R. Cathode materials for rechargeable zinc-ion batteries: From synthesis to mechanism and applications. *J. Power Sources* **449**, 227596 (2020).
3. Zhang, N. & Chen, J. *Chem Soc Rev.* **1799**, (2020).
4. Pan, H. *dkk.* storage from conversion reactions. **1**, 1–7 (2016).
5. Shang, W. *dkk.* Rechargeable alkaline zinc batteries: Progress and challenges. *Energy Storage Mater.* **31**, 44–57 (2020).
6. Gao, Y., Wang, Z., Wan, J., Zou, G. & Å, Y. Q. A facile route to synthesize uniform single-crystalline MnO<sub>2</sub> nanowires. vol. 279 415–419 (2005).
7. Wang, D. *dkk.* A Superior  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> Cathode and a Self-Healing Zn- $\delta$ -MnO<sub>2</sub> Battery. *ACS Nano* **13**, (2019).
8. Corpuz, R. D. *dkk.* Binder-free  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires on carbon cloth as cathode material for zinc-ion batteries. *Int. J. Mol. Sci.* **21**, (2020).
9. Julien, C. M. Nanostructured MnO<sub>2</sub> as Electrode Materials for Energy Storage. (2017) doi:10.3390/nano7110396.
10. Abdollahi, A. *dkk.* Optimal charging for general equivalent electrical battery model, and battery life management. *J. Energy Storage* **9**, (2017).
11. Borah, R., Hughson, F. R., Johnston, J. & Nann, T. On battery materials and methods. *Materials Today Advances* vol. 6 (2020).
12. Wang, L. & Zheng, J. Recent advances in cathode materials of rechargeable aqueous zinc-ion batteries. *Mater. Today Adv.* **7**, 100078 (2020).



13. Lv, Z. *dkk.* Editable Supercapacitors with Customizable Stretchability Based on Mechanically Strengthened Ultralong MnO<sub>2</sub> Nanowire Composite. *Adv. Mater.* **30**, (2018).
14. Ma, R. X., Setzler, B. P., Gong, K., Gu, S. & Yan, Y. A General, Analytical Model for Flow Battery Costing and Design. *J. Electrochem. Soc.* **165**, (2018).
15. Xu, C., Li, B., Du, H. & Kang, F. Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, (2012).
16. Jia, H. *dkk.* Nano Energy Recent advances in zinc anodes for high-performance aqueous Zn-ion batteries. *Nano Energy* vol. 70 104523 (2020).
17. Guo, X. *dkk.* Zn/MnO<sub>2</sub> battery chemistry with dissolution-deposition mechanism. *Mater. Today Energy* **16**, (2020).
18. Hours, W. & Voltage, B. Battery technologies 4 4.1. 57–79 (2019) doi:10.1016/B978-0-12-816950-6.00004-X.
19. Cai, Y., Chua, R., Huang, S., Ren, H. & Srinivasan, M. Amorphous manganese dioxide with the enhanced pseudocapacitive performance for aqueous rechargeable zinc-ion battery. *Chem. Eng. J.* **396**, (2020).
20. Iwakura, C., Murakami, H., Nohara, S., Furukawa, N. & Inoue, H. Charge-discharge characteristics of nickel/zinc battery with polymer hydrogel electrolyte. *J. Power Sources* **152**, (2005).
21. Huang, S., Zhu, J., Tian, J. & Niu, Z. Recent Progress in the Electrolytes of Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Chemistry - A European Journal* vol. 25 (2019).
22. Zhang, Q., Luan, J., Tang, Y., Ji, X. & Wang, H. Interfacial Design of Dendrite-Free Zinc Anodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 59 (2020).
23. Song, M., Tan, H., Chao, D. & Fan, H. J. Recent Advances in Zn-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials* vol. 28 (2018).

24. Wu, J. & Zhao, Q. Applied Surface Science Activation of carbon cloth and concurrent precipitation of titania nanowires for enhanced adsorption and photocatalysis performance. *Appl. Surf. Sci.* **527**, 146779 (2020).
25. Cihanoğlu, G. & Ebil, Ö. Binder effect on electrochemical performance of zinc electrodes for nickel-zinc batteries. *J. Turkish Chem. Soc. Sect. A Chem.* **5**, (2018).
26. Xu, C., Li, B., Du, H. & Kang, F. Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 933–935 (2012).
27. Guo, X. *dkk.* Mechanistic Insights of Zn<sup>2+</sup> Storage in Sodium Vanadates. *Adv. Energy Mater.* **8**, (2018).
28. Sun, W., Wang, F., Hou, S. & Yang, C. Zn/MnO<sub>2</sub> Battery Chemistry with H<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Coinsertion. (2017) doi:10.1021/jacs.7b04471.
29. Zhang, Y., Chen, A. & Sun, J. Promise and challenge of vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries. *J. Energy Chem.* (2020) doi:10.1016/j.jechem.2020.06.013.
30. Sun, W. *dkk.* Zn/MnO<sub>2</sub> Battery Chemistry with H<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Coinsertion. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 9775–9778 (2017).
31. Cai, Y., Chua, R., Huang, S., Ren, H. & Srinivasan, M. Amorphous manganese dioxide with the enhanced pseudocapacitive performance for aqueous rechargeable zinc-ion battery. *Chem. Eng. J.* **396**, 125221 (2020).
32. Xie, C. *dkk.* A highly reversible neutral zinc/manganese battery for stationary energy storage. *Energy Environ. Sci.* **13**, (2020).
33. Chamoun, M., Brant, W. R., Tai, C. W., Karlsson, G. & Noréus, D. Rechargeability of aqueous sulfate Zn/MnO<sub>2</sub> batteries enhanced by accessible Mn<sup>2+</sup> ions. *Energy Storage Mater.* **15**, 351–360 (2018).
34. Chen, L., An, Q. & Mai, L. Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries. **1900387**, 1–24 (2019).

35. Veldevi, T., Kumar, K. T., Kalaivani, R. A., Raghu, S. & Shanmugaraj, A. M. Synthesis of hierarchical graphene-MnO<sub>2</sub> nanowire composites with enhanced specific capacitance. *Asian J. Chem.* **31**, 1709–1718 (2019).
36. Liu, C. *dkk.* Expanded hydrated vanadate for high-performance aqueous zinc-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **12**, 2273–2285 (2019).
37. Corpuz, R. D., Juan-corpuz, L. M. De & Nguyen, M. T. Binder-Free  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanowires on Carbon Cloth as Cathode Material for Zinc-Ion Batteries. 1–12 (2020).
38. Xu, Z. *dkk.* Interconnected network of ultrafine MnO<sub>2</sub> nanowires on carbon cloth with weed-like morphology for high-performance supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta* **268**, (2018).
39. Khandare. Gold nanoparticles Decor. *MnO<sub>2</sub> nanowires high Perform. supercapacitor* **418**, 22–29 (2017).
40. Selvaraj, S., Hayakawa, Y., Ponnusamy, S., Ikeda, H. & Chellamuthu, M. Electrodeposited MnO<sub>2</sub>- Carbon Cloth Supercapacitor Electrode Material for High Power Applications. *J. Adv. Phys.* **14**, (2018).
41. Li, W. *dkk.* MnO<sub>2</sub> ultralong nanowires with better electrical conductivity and enhanced supercapacitor performances. *J. Mater. Chem.* **22**, 14864–14867 (2012).
42. Jin, X., Zhou, W., Zhang, S. & Chen, G. Z. Nanoscale microelectrochemical cells on carbon nanotubes. *Small* **3**, 1513–1517 (2007).
43. Schmidt, R., Gonjal, J. P. & Morán, E. Microwaves Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles. (2015).
44. Wang, X. *dkk.* Facile synthesis of ultra-long  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires and their microwave absorption properties. *Materials Letters* vol. 64 1496–1498 (2010).
45. Zhang, X. X., Ran, F., Fan, H. L., Kong, L. Bin & Kang, L. Hydrothermal synthesis and electrochemical measurements of interconnected porous carbon/mno<sub>2</sub> composites. *Wuli*

- 
- Huaxue Xuebao/ Acta Phys. - Chim. Sin.* **30**, (2014).
46. Meng, L. Y., Wang, B., Ma, M. G. & Lin, K. L. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. *Materials Today Chemistry* vols 1–2 (2016).
  47. Corpuz, R. D. *dkk.* Annealing induced a well-ordered single crystal  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and its electrochemical performance in zinc-ion battery. *Sci. Rep.* **9**, (2019).
  48. Wu, B. *dkk.* Graphene Scroll-Coated  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanowires as High-Performance Cathode Materials for Aqueous Zn-Ion Battery. *Small* **14**, (2018).
  49. Guo, X. *dkk.* Zn/MnO<sub>2</sub> battery chemistry with dissolution-deposition mechanism. *Mater. Today Energy* **16**, 100396 (2020).
  50. Gao, Y., Wang, Z., Xiong, S., Liu, Y. & Qian, Y. Influence of Anions on the Morphology of Nanophase MnO Crystal via Hydrothermal Process. **6**, 4–7 (2006).
  51. Ingham, B. *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications. Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications* (2014). doi:10.1016/c2013-0-16124-7.
  52. Li, C., Xie, X., Liang, S. & Zhou, J. Issues and Future Perspective on Zinc Metal Anode for Rechargeable Aqueous Zinc-ion Batteries. *ENERGY Environ. Mater.* **3**, 146–159 (2020).
  53. Xue, T. & Fan, H. J. From aqueous Zn-ion battery to Zn-MnO<sub>2</sub> flow battery: A brief story. *Journal of Energy Chemistry* vol. 54 194–201 (2021).
  54. Jiang, W. *dkk.* Facile plasma treated  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>@C hybrids for durable cycling cathodes in aqueous Zn-ion batteries. *J. Alloys Compd.* **827**, (2020).
  55. Guo, S. *dkk.* Cathode Interfacial Layer Formation via in Situ Electrochemically Charging in Aqueous Zinc-Ion Battery. *ACS Nano* **13**, 13456–13464 (2019).
-

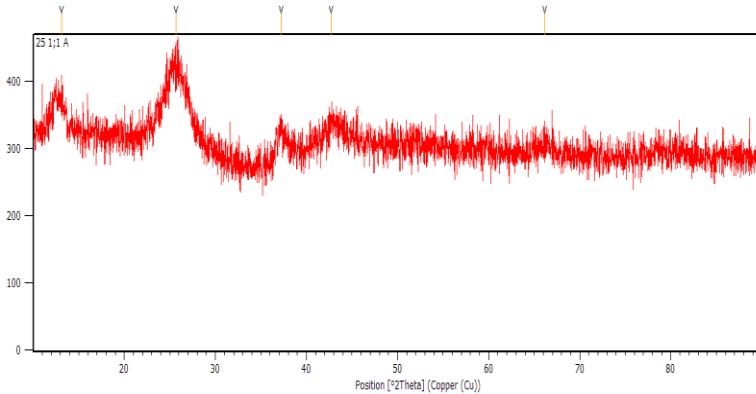
*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## LAMPIRAN

### Lampiran 1

Hasil Pengujian XRD

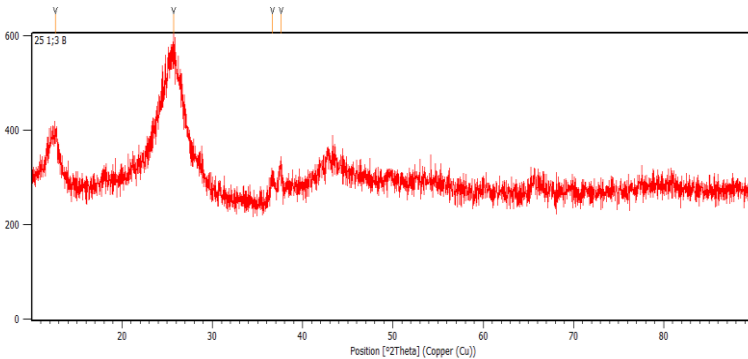
- Konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol



### Peak List

Pos. [°2th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2th.]	d-spacing [Å]	Rel.Int. [%]
13.082	53.78	0.09	6.796	53.06
25.693	44.25	0.09	3.464	43.66
37.254	101.36	0.09	2.411	100
42.684	90.09	0.09	2.116	88.89
66.156	100.30	0.09	1.411	98.95

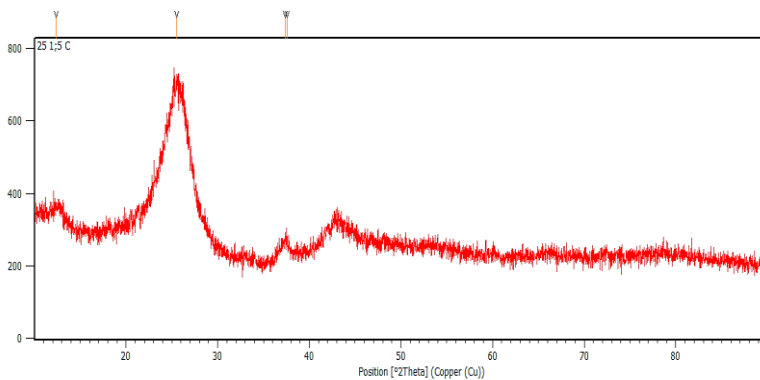
- Konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,6 mmol



*Peak List*

Pos. [ $^{\circ}2\text{th.}$ ]	Height [cts]	FWHM Left [ $^{\circ}2\text{th.}$ ]	d-spacing [ $\text{\AA}$ ]	Rel.Int. [%]
12.617	87.43	0.669	7.015	68.76
25.731	127.16	0.936	3.462	100
36.659	43.78	0.401	2.451	34.43
37.592	55.24	0.334	2.392	43.44

- Konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  1 mmol



**Peak List**

Pos. [°2th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2th.]	d-spacing [Å]	Rel.Int. [%]
12.381	291.14	0.090	7.142	100
25.518	128.18	0.090	3.487	44.03
37.397	46.13	1.142	2.402	15.85
37.604	113.78	0.090	2.389	39.08

**Lampiran 2****ICDD**

- ICDD 01-089-5171 (akhtensite)

**Name and formula**

Reference code:	01-089-5171
Mineral name:	Akhtenskite, syn
Compound name:	Manganese Oxide
Common name:	Manganese(IV) oxide - epsilon
ICSD name:	Manganese Oxide

Empirical formula:	MnO <sub>2</sub>
Chemical formula:	MnO <sub>2</sub>

**Crystallographic parameters**

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/mmc
Space group number:	194

a (Å):	2,7860
b (Å):	2,7860
c (Å):	4,4120
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	4,87
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	4,81
Volume of cell (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> ):	29,66
Z:	1,00

RIR:	1,81
------	------



### Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
Corrosion  
ICSD Pattern  
Inorganic  
Mineral  
Quality: Calculated (C)

### Comments

ICSD collection code: 076430  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
ICSD Collection Code: 076430  
Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 30-820  
Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable  
Test from ICSD: No R value given  
Test from ICSD: At least one TF missing. The structure of the modifications of manganese oxide. c a (P63/MMC). AX2.

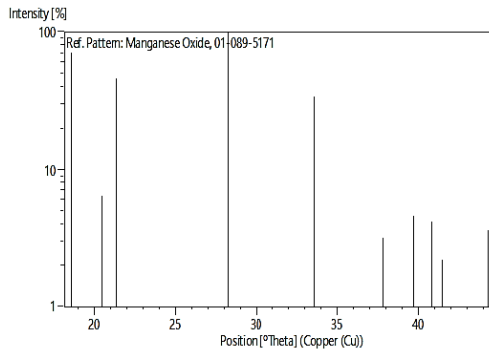
### References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
Structure: Kondrashev, Y.D., Zaslavsky, A.I., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, **15**, 179, (1951)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	2,41275	37,237	71,3
2	0	0	2	2,20600	40,875	6,4
3	1	0	1	2,11689	42,678	45,7
4	1	0	2	1,62807	56,476	100,0
5	1	1	0	1,39300	67,143	34,2
6	1	0	3	1,25577	75,673	3,2
7	2	0	0	1,20637	79,364	4,6
8	1	1	2	1,17783	81,688	4,2
9	2	0	1	1,16366	82,900	2,2
10	0	0	4	1,10300	88,592	3,6

### Stick Pattern



- **ICDD 01-072-1982 (hollandite)**

**Name and formula**

Reference code:	01-072-1982
Compound name:	Manganese Oxide
Common name:	manganese(IV) oxide
ICSD name:	Manganese Oxide
Empirical formula:	MnO <sub>2</sub>
Chemical formula:	MnO <sub>2</sub>

**Crystallographic parameters**

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I4/m
Space group number:	87
a (Å):	9,8150
b (Å):	9,8150
c (Å):	2,8470
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	4,21
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	274,26
Z:	8,00
RIR:	3,52

**Subfiles and quality**

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Corrosion ICSD Pattern Inorganic
Quality:	Calculated (C)

**Comments**

ICSD collection code:	020227
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	020227
Test from ICSD:	No R value given
Test from ICSD:	At least one TF missing
Additional Patterns:	See PDF 00-042-1348. The structure of the modifications of manganese(IV) oxide. h3 (I4/M). AX2.

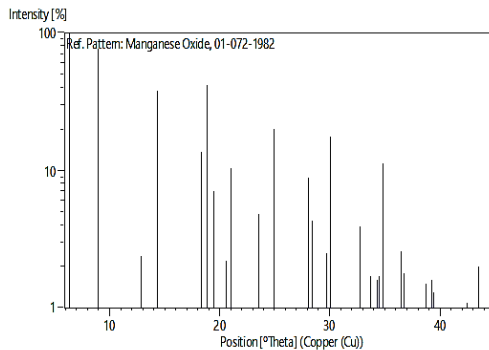
**References**

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i> , (1997)
Structure:	Kondrashev, Y.D., Zaslavsky, A.I., <i>Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.</i> , <b>15</b> , 179, (1951)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	6,94025	12,745	100,0
2	2	0	0	4,90750	18,061	77,3
3	2	2	0	3,47013	25,651	2,4
4	3	1	0	3,10378	28,740	37,8
5	1	0	1	2,73429	32,726	0,1
6	4	0	0	2,45375	36,592	13,8
7	1	2	1	2,38857	37,628	42,1
8	3	3	0	2,31342	38,898	7,1
9	4	2	0	2,19470	41,095	2,2
10	3	0	1	2,14769	42,036	10,5
11	2	3	1	1,96752	46,097	0,5
12	5	1	0	1,92488	47,179	4,8
13	4	1	1	1,82622	49,897	20,2
14	4	4	0	1,73506	52,714	0,3
15	5	3	0	1,68326	54,468	0,5
16	6	0	0	1,63583	56,184	8,8
17	5	0	1	1,61609	56,933	4,3
18	2	6	0	1,55189	59,519	2,5
19	5	2	1	1,53500	60,242	17,7
20	0	0	2	1,42350	65,521	3,9
21	1	6	1	1,40379	66,560	0,8
22	1	1	2	1,39447	67,063	0,9
23	7	1	0	1,38805	67,415	1,7
24	2	0	2	1,36715	68,587	1,6
25	6	4	0	1,36110	68,935	1,7
26	4	5	1	1,34966	69,603	11,4
27	2	2	2	1,31700	71,590	0,1
28	6	3	1	1,30134	72,588	0,2
29	3	1	2	1,29391	73,072	2,6
30	3	7	0	1,28877	73,411	1,8
31	7	0	1	1,25787	75,524	0,1
32	4	0	2	1,23130	77,452	1,5
33	7	2	1	1,21848	78,422	1,6
34	3	3	2	1,21237	78,894	1,3
35	2	4	2	1,19428	80,330	0,3
36	6	6	0	1,15671	83,509	0,9
37	5	6	1	1,14966	84,138	0,8
38	5	1	2	1,14453	84,602	0,8
39	5	7	0	1,14057	84,928	1,1
40	1	8	1	1,11936	86,969	2,0
41	4	4	2	1,10051	88,846	0,1
42	4	8	0	1,09735	89,170	0,2

**Stick Pattern**



- **ICDD 01-072-1984 (pyrolusite)**

**Name and formula**

Reference code:	01-072-1984
Mineral name:	Pyrolusite
Compound name:	Manganese Oxide
Common name:	manganese(IV) oxide
ICSD name:	Manganese Oxide
Empirical formula:	MnO <sub>2</sub>
Chemical formula:	MnO <sub>2</sub>

**Crystallographic parameters**

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P4 <sub>2</sub> /mnm
Space group number:	136
a (Å):	4,3880
b (Å):	4,3880
c (Å):	2,8650
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	5,23
Volume of cell (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> ):	55,16
Z:	2,00
RIR:	4,06

**Subfiles and quality**

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Corrosion ICSD Pattern Inorganic Mineral
Quality:	Calculated (C)

**Comments**

ICSD collection code:	020229
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	020229
Test from ICSD:	No R value given
Test from ICSD:	At least one TF missing. The structure of the modifications of manganese oxide. f a (P4 <sub>2</sub> /MNM). AX2.

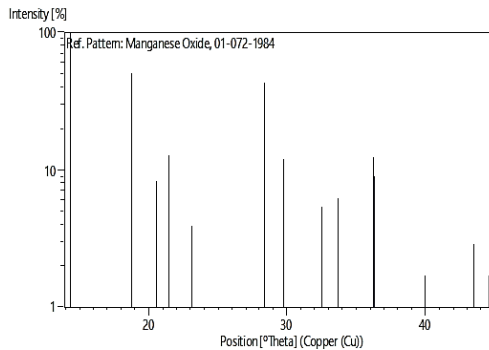
**References**

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i> , (1997)
Structure:	Kondrashev, Y.D., Zaslavsky, A.I., <i>Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.</i> , <b>15</b> , 179, (1951)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	3,10278	28,749	100,0
2	1	0	1	2,39894	37,459	50,5
3	2	0	0	2,19400	41,108	8,3
4	1	1	1	2,10491	42,933	12,9
5	2	1	0	1,96237	46,225	3,9
6	2	1	1	1,61900	56,821	42,9
7	2	2	0	1,55139	59,540	12,1
8	0	0	2	1,43250	65,059	5,4
9	3	1	0	1,38761	67,439	6,2
10	2	2	1	1,36422	68,755	0,3
11	3	0	1	1,30272	72,499	12,4
12	1	1	2	1,30058	72,637	9,1
13	3	1	1	1,24884	76,167	0,6
14	3	2	0	1,21701	78,535	0,1
15	2	0	2	1,19947	79,912	1,7
16	2	1	2	1,15702	83,482	0,5
17	3	2	1	1,12014	86,894	2,9
18	4	0	0	1,09700	89,206	1,7

**Stick Pattern**



**Lampiran 3**

Perhitungan Massa Prekursor

$\text{KMnO}_4$  0,2 mmol = ..... gr

$\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol = .....gr

$\text{NH}_4\text{Br}$  0,6 mmol = .....gr

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

Perhitungan

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

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

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

$$\begin{aligned}
 &= 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 158.034 \text{ g/mol} \\
 &= 0.0316 \text{ gram} \\
 \text{Massa NH}_4\text{Br } 0,2 \text{ mmol} &= 2 \times 10^{-4} \times 97.94 \text{ g/mol} \\
 &= 0.0195 \text{ gram} \\
 \text{Massa NH}_4\text{Br } 0,6 \text{ mmol} &= 6 \times 10^{-4} \times 97.94 \text{ g/mol} \\
 &= 0.0587 \text{ gram} \\
 \text{Massa NH}_4\text{Br } 1 \text{ mmol} &= 1 \times 10^{-3} \times 97.94 \text{ g/mol} \\
 &= 0.0979 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

#### Lampiran 4

Perhitungan parameter kisi

- Konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,2 mmol

h	k	l	d
1	0	0	2.411

Rumus untuk heksagonal

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Menentukan parameter kisi a,b,c

Persamaan 1

$$\frac{1}{2,411^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{1^2}{a^2} \right) + \frac{0^2}{c^2}$$

$$3a^2 = 23,52$$

$$a = 2,8$$

- Konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  0,6 mmol

h	k	l	d
4	0	0	2.451
1	2	1	2.392

Menentukan parameter kisi a,b,c

Persamaan 1

Rumus untuk tetragonal

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

$$\frac{1}{2.451^2} = \frac{4^2 + 0^2}{a^2} + \frac{0^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{6.007} = \frac{16}{a^2}$$

$$a^2 = 96.33$$

$$a = 9.815$$

Persamaan 2

$$\frac{1}{2.451^2} = \frac{1^2 + 2^2}{9.815^2} + \frac{1^2}{c^2}$$

$$c^2 = 8.105$$

$$c = 2.847$$

- Konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  1 mmol

h	k	l	d
1	0	1	2.389
1	1	1	2.098

Menentukan parameter kisi a,b,c

Persamaan 1

Rumus untuk tetragonal

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

$$\frac{1}{2.389^2} = \frac{1^2 + 0^2}{a^2} + \frac{1^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{5.711} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}$$

$$\frac{1}{5.711} - \frac{1}{a^2} = \frac{1}{c^2}$$

Persamaan 2

$$\frac{1}{4.402} = \frac{2^2}{a^2} + \frac{1^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{4.402} - \frac{2}{a^2} = \frac{1}{c^2}$$

Eliminasi persamaan

$$\frac{1}{5.711} - \frac{1}{4.402} = \frac{1}{a^2} - \frac{2}{a^2}$$

$$0.175 - 0.227 = \frac{-1}{a^2}$$



---

---

$$a^2 = 19.23$$

$$a = 4.85$$

Persamaan 2

$$\frac{1}{5.711} - \frac{1}{a^2} = \frac{1^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{5.711} - \frac{1}{4.85^2} = \frac{1^2}{c^2}$$

$$c = 2.861$$

## UCAPAN TERIMA KASIH

Dalam mengerjakan laporan penelitian tugas akhir ini, penulis juga mendapat bantuan dan dukungan dari berbagai pihak. Oleh sebab itu, penulis ingin menyampaikan rasa terima kasih kepada pihak-pihak yang telah mendukung dan membantu. Diantaranya:

1. Kedua orang tua dan adik penulis yang selalu mendoakan, memberikan motivasi dan semangat selama proses pengerjaan Tugas Akhir ini.
2. Syafira Dewi Irawan selaku *partner* Tugas Akhir penulis yang berjuang bersama dalam suka dan duka penelitian ini. Meledakkan *microwave* berkali – kali sampai trauma dekat *microwave*.
3. Mas Kokoh selaku kakak tingkat yang selalu membantu dan menemani penulis dalam mengerjakan Tugas Akhir ini.
4. Sahabat – sahabat penulis yang selalu memahami dan menampung keluh kesah penulis.
5. Teman – teman Laboratorium Kimia Material. Khususnya Hafizh, Akbar, dan Berlian yang selalu membantu penulis.
6. Keluarga besar MT19, Grader Metalurgi, Anargya, NACE, dan HMMT yang selalu meramaikan kehidupan perkuliahan penulis.
7. Serta semua pihak yang tidak bisa penulis sebutkan satu persatu.

Semoga penelitian ini dapat bermanfaat bagi pembaca dan semua yang membutuhkan.

Surabaya, 10 Februari 2021  
Penulis

Salsabila Nurjihan

## BIODATA PENULIS



Penulis lahir di Kediri, 22 Maret 1999 sebagai anak pertama dari tiga bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal dimulai dari SD Muhammadiyah 4 Surabaya tahun 2005 – 2011. Dilanjutkan di SMP Negeri 19 Surabaya tahun 2011 – 2014. Kemudian dilanjutkan di SMA Negeri 16 Surabaya pada tahun 2014 – 2017. Setelah lulus SMA, penulis melanjutkan Pendidikan S-1 di Departemen Teknik Material Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Selama berkuliah di Departemen Teknik Material, penulis pernah mengikuti kegiatan pelatihan LKMM Pra TD, LKMW TD, BMS, LKMM TD, dan PMO HMMT. Penulis juga aktif dalam kegiatan berorganisasi di HMMT FTI-ITS 2018/2019, NACE SC ITS 2018-2020, PM3I 2019/2020 dan Anargya 2019-2021. Selain aktif di organisasi, penulis juga aktif mengikuti perlombaan dan berhasil meraih prestasi baik di tingkat nasional dan di tingkat internasional. Dalam bidang akademik penulis tercatat sebagai Grader Metalurgi tahun 2019-2021. Untuk menyelesaikan Pendidikan S1, penulis melakukan penelitian dalam bidang studi Material Inovasi (Baterai) dengan tugas akhir berjudul “Analisis Pengaruh Variasi Konsentrasi  $\text{NH}_4\text{Br}$  Pada Proses Sintesis Katoda  $\text{MnO}_2$ /Carbon Cloth Terhadap Performa Elektrokimia *Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Battery* (ARZIB)” Penulis dapat dihubungi melalui alamat email: [salsanj22@hotmail.com](mailto:salsanj22@hotmail.com), No. HP : 082229111798