

Ersita Rahajeng Wibowo
Ayu Wulan Safitri
Supriyono
Rama Oktaviani

Elektrosintesis Nanokomposit α -MnO₂/C dan Fabrikasinya untuk
Aplikasi Superkapasitor

ELEKTROSINTESIS NANOKOMPOSIT α -MnO₂/C DAN FABRIKASINYA UNTUK APLIKASI SUPERKAPASITOR

ELECTROSYNTHESIS OF α -MnO₂/C NANOCOMPOSITE AND ITS FABRICATION FOR SUPERCAPACITOR APPLICATION

Nursiti¹, Ersita Rahajeng Wibowo¹, Ayu Wulan Safitri¹, Supriyono¹, Rama
Oktavian^{1*}

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Brawijaya
Jl. MT. Haryono No. 167, Malang, 6541, Telp : (0341) 587710 ext : 1333, Fax: (0341) 574140

*email: rama.oktavian@ub.ac.id

Abstrak

Komponen penyimpanan energi semakin dibutuhkan seiring dengan berkembangnya peralatan berenergi listrik. Namun, komponen penyimpan energi yang terdapat di pasaran memiliki banyak kelemahan sehingga mengurangi efisiensi penggunaan alat listrik. Superkapasitor memiliki keunggulan dalam beberapa hal dibandingkan kapasitor dan baterai kimia. Selain mempunyai kualitas yang lebih bagus, superkapasitor pula dapat dibuat dari material yang relatif murah dan mudah didapat. Materialnya yaitu MnO₂ dan karbon. Dengan menggunakan metode elektrolisis yang cukup sederhana, MnO₂ disintesis dalam ukuran nanopartikel agar kapasitas penyimpanan semakin besar. Nanopartikel MnO₂ dikompositkan bersama karbon sehingga menghasilkan superkapasitor yang memiliki kapasitas dan konduktivitas yang tinggi dengan memvariasikan tegangan yang dijalankan sebesar 2 V ; 2,5 V ; 3 V ; dan 3,5 V ketika sintesis MnO₂. Dari penelitian ini, kami mendapatkan hasil berupa kapasitas MnO₂ tertinggi yaitu sintesis pada tegangan 2 V dengan nilai kapasitansi sebesar 48 F/g. Nilai tersebut seribu kali lebih besar dari nilai kapasitansi kapasitor komersial. Sehingga dapat disimpulkan bahwa kondisi yang tepat untuk sintesis MnO₂ yaitu pada tegangan 2 V.

Kata Kunci : elektroda, nanokomposit, superkapasitor

Abstract

Energy storage equipment is essential in electrical energy equipment for daily life. However, those components still have many drawbacks, such as it could reduce the efficiency of electrical appliances. Super capacitors has more advantages than capacitors and chemical batteries. In addition for a better quality, super capacitor also can be manufactured from relatively inexpensive materials and easy to obtain. The material is MnO₂ and carbon. Using a electrolysis method, MnO₂ is synthesized in nanoparticle sizes for greater storage capacity. The MnO₂ nanoparticles are composited with carbon to produce super capacitors and has a high capacity and conductivity by varying the voltage are 2 V; 2.5 V; 3 V; and 3.5 V when synthesizing MnO₂. The result of this research is the highest MnO₂ capacity that was synthesized at 2 V voltage with capacitance value of 48 F / g. The value is a thousand times greater than the capacitance of commercial capacitor. It can be concluded that the proper operating conditions for MnO₂ synthesis is at a voltage of 2 V.

Keywords: Electrode, Nanocomposite, Super Capacitor

1. PENDAHULUAN

Superkapasitor adalah jenis kapasitor yang dapat menyimpan energi dalam skala besar dengan jumlah energi yang hampir setara dengan baterai kimia. Namun, superkapasitor memiliki jangka pemakaian yang jauh lebih tinggi dan kecepatan isi ulang yang cepat dibandingkan baterai kimia. Superkapasitor memungkinkan baterai dengan output yang sangat besar dan dapat dipakai berulang kali sampai masa hidupnya habis, tanpa ada pengurangan performa. Keunggulan tersebut menjadikan superkapasitor sebagai terobosan baru penyimpanan energi dan telah digunakan secara luas dalam berbagai bidang seperti bidang transportasi listrik, teknologi digital, mesin listrik, peralatan militer serta luar angkasa

Sifat elektrokimia dan pengisian mekanisme Superkapasitor Elektrokimia (ES) sangat tergantung pada jenis bahan elektroda yang digunakan. Umumnya, bahan elektroda untuk aplikasi ES diklasifikasikan menjadi tiga kategori, yaitu: (1) bahan karbon dengan permukaan spesifik yang luas, misalnya: karbon aktif, nanotube karbon dan graphene, (2) polimer konduktif, misalnya: polipirol, polianilin dan polythiophene dan (3) oksida logam transisi seperti RuO_2 , MnO_2 , NiO , Co_3O_4 , IrO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , dan MoO_2 (Wang, 2012).

RuO_2 memiliki kapasitansi spesifik (SC) yang sangat tinggi, namun harganya mahal, kelimpahan rendah dan toksisitas yang membatasi komersialisasi dari ES. Sedangkan IrO_2 atau elektroda CoOx , memiliki nilai kapasitansi yang menarik namun biayanya tinggi. Di sisi lain, NiO , Ni(OH)_2 , MnO_2 membutuhkan biaya yang lebih rendah, namun NiO dan Ni(OH)_2 tidak dapat digunakan pada tegangan diatas 0,6 V. Oleh karena itu, oksida mangan adalah elektroda yang tepat untuk desain superkapasitor karena mudah didapat, biaya rendah, toksisitas rendah dan mempunyai rentang tegangan yang lebar. Kapasitansi spesifik MnO_2 secara teori $\pm 1380 \text{ F/g}$. Namun saat ini, hanya 30% atau bahkan lebih rendah dari nilai teoritis yang dapat diperoleh (Xu et al, 2010).

Superkapasitor dengan material MnO_2 terus dikembangkan di banyak penelitian. Partikel MnO_2 dengan ukuran nano disintesis untuk meningkatkan kapasitas penyimpanan

dan konduktifitas material tersebut. Dengan memperkecil ukuran partikel MnO_2 , akan meningkatkan luas permukaan sehingga kapasitas penyimpananpun akan semakin tinggi (Min-min et al, 2010).

Salah satu metode yang digunakan untuk mensintesis nano partikel MnO_2 adalah metode elektrokimia. Metode ini menawarkan banyak keuntungan jika dibandingkan metode yang pernah dilakukan sebelumnya. Pada metode *hydrothermal* diperlukan penambahan HNO_3 hingga pH larutan mendekati 1. Selanjutnya di *aging* pada suhu 25°C dan 80°C dengan waktu divariasikan antara 0 sampai 24 jam. Produk hasil sintesa disaring, di cuci lalu dikeringkan pada suhu ruangan (Pang, 2011). Reaksi pada sintesis MnO_2 dengan metode *chemical precipitation* berlangsung cepat sehingga ukuran partikel susah untuk dikontrol (Min min, 2010).

Fajaroh, dkk telah berhasil mensintesis nanopartikel magnetite dengan menggunakan metode elektrolisa. Dimana produk nanopartikel magnetite yang terbentuk hampir berbentuk bola dengan range ukuran antara 10-30 nm. Namun, kemurnian produk akhir sangat dipengaruhi kondisi sintesis, yaitu konsentrasi larutan dan rapat arus yang diberikan. Dengan menggunakan metode ini, ukuran partikel dapat dikontrol dengan mudah dengan cara mengatur rapat arus yang dialirkan dan potensial selama proses elektrolisa. (Fajaroh dkk, 2011).

Oleh sebab itu, perlu dikembangkan penelitian untuk mensintesis nanopartikel MnO_2 secara elektrolitik melalui metode elektrolisa. Dengan metode ini, larutan KMnO_4 digunakan sebagai larutan elektrolit dan digunakan karbon sebagai elektrodanya. Selanjutnya arus listrik akan dialirkan, sehingga terjadi penambahan elektron pada larutan KMnO_4 sehingga nantinya dalam suasana asam, larutan KMnO_4 akan tereduksi menjadi MnO_2 dan menghasilkan H_2O . Untuk pembentukan nanopartikel MnO_2 dapat dilakukan dengan cara mengontrol rapat arus yang dialirkan dan konsentrasi larutan KMnO_4 .

2. METODOLOGI PENELITIAN

Bahan Penelitian

Penelitian ini menggunakan bahan antara lain larutan KMnO_4 dengan konsentrasi 0.0175 M sebagai sumber MnO_2 , larutan

H₂SO₄ dengan konsentrasi 1 M sebagai pengondisi asam (pH = 1) saat elektrosintesis, larutan NaOH sebagai titrat saat standarisasi H₂SO₄, akuades sebagai pelarut atau pengencer larutan, larutan Na₂SO₄ sebagai elektrolit pada elektroda superkapasitor, lem konduktif karbon sebagai sebagai bahan campuran material elektroda dan perekat, lem G (lem isolator) sebagai pelapis isolator pada plat tembaga (elektroda), plat tembaga sebagai elektroda tempat melekatnya α -MnO₂/C, selotip kertas sebagai penghambat serta indikator metal jingga sebagai indikator saat standarisasi H₂SO₄.

Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain *Power supply* dengan arus *discharge* konstan sebesar 1200 mA sebagai sumber energi listrik ketika melakukan elektrosintesis, oven dari *supplier* Redline Brand Binder, dengan tipe R153 sebagai alat pengering serbuk MnO₂, *Vacuum filtration* dan batang karbon sebagai elektroda pada proses elektrosintesis.

Prosedur Penelitian

Tahap pertama yaitu sintesis nanopartikel α -MnO₂ menggunakan metode elektrosintesis dengan KMnO₄ dan H₂SO₄ sebagai elektrolitnya. Dalam elektrosintesis digunakan dua buah elektroda baik anoda dan katoda berupa batang karbon berbentuk silinder dengan diameter 0,8 cm dan tinggi 9 cm serta bagian elektroda yang tercelup 4 cm dan jarak antar elektroda 3,5 cm. 0,13825 gram KMnO₄ ditambahkan aquades hingga volumenya 50 mL untuk mendapatkan larutan KMnO₄ 0,0175 M. Selanjutnya membuat larutan H₂SO₄ 1 M dengan cara menambahkan aquades ke dalam 9,1 mL H₂SO₄ 22 M hingga volumenya 200 mL. Pengerjaan dalam percobaan ini dilakukan pada suhu ruang karena MnO₂ tidak larut dalam air pada suhu ruang. Larutan H₂SO₄ dimasukkan ke dalam *beaker glass* 250 mL, kemudian tegangan dijalankan sebesar 2 V ; 2,5 V ; 3 V ; dan 3,5 V. Larutan KMnO₄ kemudian diteteskan secara perlahan-lahan di sekitar katoda. Proses ini berlangsung tanpa disertai pengadukan agar partikel berukuran nano yang terbentuk tidak rusak. Selama elektrosintesis berlangsung setiap 20 menit

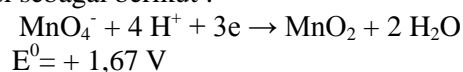
dilakukan pengukuran pH dengan menggunakan indikator universal. Setelah elektrosintesis selesai partikel disaring dengan *vacuum filtration* untuk memisahkan partikel dengan larutannya. Kemudian dibuang larutannya dan partikel MnO₂ yang ada pada kertas saring dikeringkan. Proses pengeringan partikel MnO₂ dalam oven pada suhu 105°C selama \pm 30 menit sehingga menghasilkan serbuk MnO₂.

Kemudian dilakukan tahap pembuatan elektroda superkapasitor. Cara pembuatannya yaitu mencampurkan serbuk MnO₂ dengan lem konduktif karbon kemudian ditimbang dengan perbandingan berat 1 : 1. Selanjutnya nanokomposit α -MnO₂/C direkatkan pada lempengan tembaga yang berukuran 6 cm x 1 cm x 0,05 cm. Dan ukuran permukaan tembaga yang ditutupi α -MnO₂/C yaitu 1 cm x 1 cm pada salah satu sisi ujung tembaga. Pada bagian tengahnya dilapisi selotip kertas di kedua sisi dengan panjang 4 cm. Dan bagian yang tidak tertutupi oleh α -MnO₂/C maupun selotip kertas kemudian dilapisi lem G yang bersifat isolator.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pembuatan nanopartikel α -MnO₂ dengan metode elektrokimia dan mempelajari karakteristik α -MnO₂ yang terbentuk. Penelitian ini mendukung dalam penelitian pembuatan superkapasitor dengan elektroda α -MnO₂ yang mempunyai kapasitansi spesifik yang cukup besar (\pm 615 F/g). Langkah pertama dalam penelitian ini adalah mensintesis MnO₂ dengan cara elektrolisis. Kemudian, langkah kedua adalah karakterisasi partikel.

Percobaan tanpa membran dilakukan di dalam *beaker glass* 250 mL. Pada percobaan ini dilakukan penetasan KMnO₄ (625 μ L/menit) di daerah sekitar katoda, yaitu di belakang katoda. Di daerah katoda terjadi reaksi sebagai berikut :

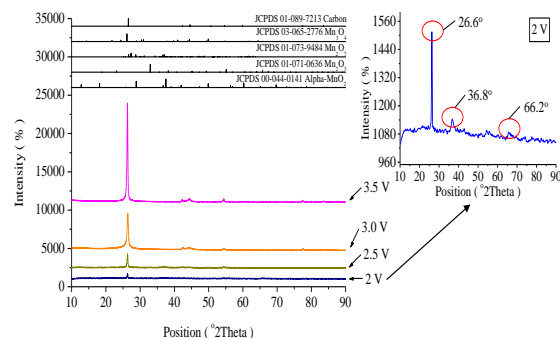


Pada reaksi (1), larutan KMnO₄ direduksi menjadi partikel MnO₂ di bagian katoda. Partikel ini terbentuk dari larutan yang jenuh sehingga kelarutan zat terlarut dalam larutan tersebut lebih besar dari larutan, dan

kemudian partikel ini mengendap. Pada penetasan di depan katoda tidak terbentuk endapan. Hal ini dimungkinkan karena terjadi migrasi MnO₄⁻ ke daerah anoda, karena MnO₄⁻ yang bermuatan negatif tertarik oleh anoda yang bermuatan positif. Hal ini mengindikasikan bahwa kecepatan migrasi ke arah anoda lebih besar dari pada kecepatan reaksi pembentukan partikel di daerah katoda. Sedangkan, pada penetasan belakang dengan laju penetasan yang sama terbentuk endapan di daerah katoda. Hal ini disebabkan karena laju MnO₄⁻ terhalang oleh elektroda karbon sehingga bisa tereduksi, dan kemudian partikel mengendap. Pembentukan partikel α -MnO₂ secara sempurna membutuhkan suasana yang sangat asam pH = ±1. Hal ini mendukung persamaan reaksi (1) yang menunjukkan bahwa diperlukan 4 mol H⁺ untuk setiap 1 mol MnO₄⁻ untuk bereaksi membentuk MnO₂.

A. Hasil Uji X-Ray Diffraction

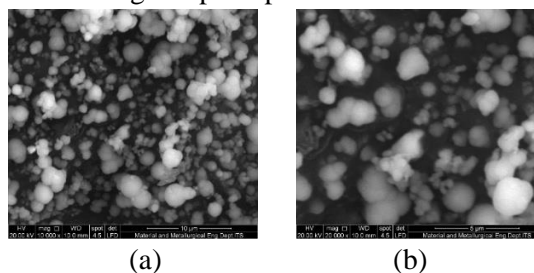
Sintesa nanopartikel MnO₂ dengan metode elektrolisa larutan KMnO₄ ini menggunakan DC power supply dengan tegangan yang divariasikan mulai dari 2,0 V ; 2,5 V ; 3,0 V ; dan 3,5 V. Dari analisa XRD didapatkan puncak-puncak yang dihasilkan oleh difraksi sinar X seperti yang terlihat pada gambar 4.1. Pada tegangan 2,5 V ; 3,0 V ; 3,5 V menunjukkan kecenderungan membentuk partikel yang hampir sama, yaitu MnOOH dan Mn₂O₃. Hal ini tampak puncak-pada sudut puncak 44,7° ; 54,5° dan 55,2° sesuai dengan standar JCPDS 01-074-1842 (MnOOH) dan puncak-pada sudut puncak 42,6° ; 44,7° ; 54,5° dan 60,3° sesuai dengan standar JCPDS 01-071-0636 (Mn₂O₃). Pada tegangan 2,5 V ; 3,0 V ; 3,5 V juga terbentuk puncak karbon. Karbon ini berasal dari anoda yang rontok saat elektrolisa karena adanya dorongan difusi gas oksigen yang terbentuk akibat adanya reaksi oksidasi air ke arah luar anoda. Pada tegangan 2,0 V menunjukkan pembentukan partikel α -MnO₂ secara sempurna. Hal ini tampak pada sudut puncak 26,6° ; 36,8° dan 66,2° sesuai dengan standar JCPDS 00-030-0820 (α -MnO₂).



Gambar 1. Pola XRD dengan variasi tegangan 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 V

B. Hasil Uji Scanning Electron Microscopy

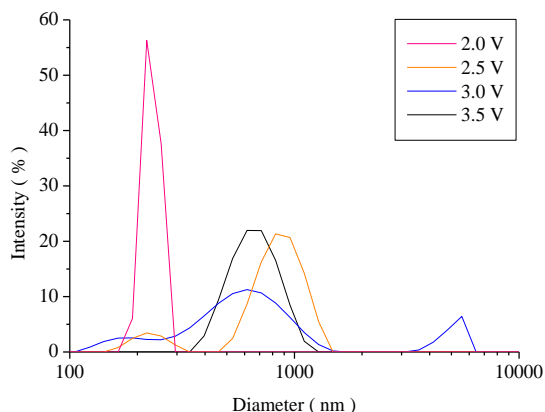
Untuk mengetahui morfologi partikel yang dihasilkan, yaitu partikel α -MnO₂, dilakukan analisa dengan menggunakan metode SEM dimana hasilnya ditunjukkan pada gambar 2. Pada gambar hasil SEM, menunjukkan bahwa morfologi partikel α -MnO₂ yang merupakan hasil elektrosintesis pada voltase 2 V berbentuk bola. Pada perbesar 10.000x (a) dan perbesaran 20.000x (b) partikel cenderung terdispersi dengan baik dan tidak teraglomerasi. Dengan demikian, *transfer ionic* pun menjadi semakin baik karena mudahnya nanopartikel MnO₂ terdispersi ke dalam larutan elektrolit di dalam sistem superkapasitor. Sifat ini menyebabkan superkapasitor nanopartikel α -MnO₂ mudah dan cepat mengalami proses discharge dan charge (*cycling process*). Selain itu juga, kapasitas penyimpanannya pun akan semakin besar sebagai superkapasitor.



Gambar 2. Morfologi partikel α -MnO₂ dengan perbesaran 10.000x (a) dan 20.000x (b)

C. Hasil Uji Pore Size Analyzer

Untuk mengetahui luas permukaan partikel dan distribusi ukuran partikel dilakukan analisa dengan menggunakan uji PSA (*Pore Size Analyzer*). Berikut grafik hasil uji PSA:



Gambar 3. Distribusi diameter partikel MnO_2

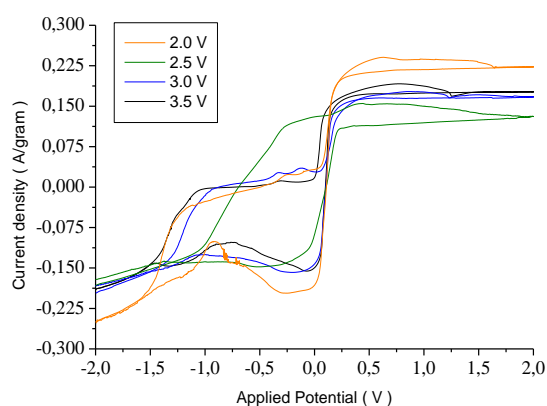
Berdasarkan Gambar 3 menunjukkan bahwa partikel MnO_2 yang dihasilkan dari elektrolisis pada voltase 2,0 V mempunyai nilai rata-rata diameter partikel paling kecil yaitu 231,5 nm. Sedangkan partikel MnO_2 yang dihasilkan dari elektrolisis pada voltasi 2,5; 3,0; dan 3,5 V masing-masing mempunyai nilai rata-rata diameter partikel sebesar 879,2 nm, 631,1 nm, 674,3 nm. Hal ini dikarenakan partikel yang dihasilkan dari elektrolisis pada voltase diatas 2 V mempunyai kecenderungan untuk membentuk aglomerasi sehingga terbentuk partikel dengan ukuran yang lebih besar. Semakin besar partikel, maka semakin kecil luas permukaan. Semakin kecil luas permukaan maka semakin kecil kapasistas simpan elektriknya yang dibuktikan dengan data hasil analisa *Cyclic Voltammetry*.

D. Hasil Uji *Cyclic Voltammetry*

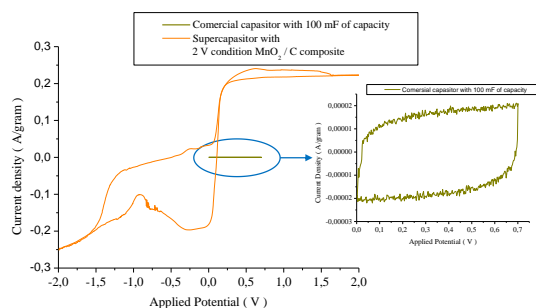
Analisa *cyclic voltammetry* (CV) dilakukan pada tegangan -2,0 – 2,0 V, scan rate 5mV/s dan amplitudo 10 mV. Berdasarkan pada Gambar 3.4 dapat diketahui bahwa grafik CV dari nanokomposit α - MnO_2/C dengan perbandingan 1 : 1 menggunakan larutan elektrolit Na_2SO_4 1M memiliki tipe grafik yang sama. Hal tersebut membuktikan bahwa perbedaan perlakuan tegangan pada saat sintesis MnO_2 tidak mempengaruhi kestabilan dari nanokomposit α - MnO_2/C sebagai elektroda superkapasitor. Grafik ini menunjukkan bahwa terdapat puncak pada tegangan -0,25 V dan 0,6 V diukur menggunakan elektroda standar $Ag|AgCl$ atau sekitar -0,026 V dan 0,824 diukur menggunakan elektroda standar $H^+ |H_2$.

Dari grafik tersebut juga menunjukkan bahwa nanokomposit α - MnO_2/C yang disintesis pada tegangan 2 V memiliki kapasitas yang paling besar (48 F/g) dibandingkan yang disintesis pada tegangan 2,5 V (31 F/g), 3 V (35 F/g), dan 3,5 V (38 F/g).

Grafik yang terdapat pada Gambar 5 merupakan grafik perbandingan nilai kapasitansi antara elektroda nanokomposit α - MnO_2/C yang disintesis pada tegangan 2 V dengan kapasitor komersil. Elektroda nanokomposit α - MnO_2/C memiliki kapasitas 48 F tiap satu gram α - MnO_2/C , sedangkan kapasitansi kapasitor komersil hanya 100 mF tiap 30 gram massa total kapasitor. Dari grafik tersebut juga dapat diketahui bahwa rapat arus superkapasitor jauh lebih besar daripada rapat arus kapasitor komersil 100 mF. Superkapasitor dengan elektroda nanokomposit α - MnO_2/C memiliki rapat arus $\pm 0,2$ A/gram, sedangkan rapat arus kapasitor hanya sekitar 0,000035 A/gram. Jadi, superkapasitor dengan material nanokomposit α - MnO_2/C yang disintesis pada tegangan 2 V jauh lebih unggul dibandingkan kapasitor komersil, karena memiliki kapasitas yang besar sehingga jangka waktu pemakaiannya lebih lama dibanding kapasitor. Selain itu, superkapasitor memiliki ukuran yang lebih kecil dibanding kapasitor.



Gambar 4. Grafik *cyclic voltammetry* nanokomposit α - MnO_2/C berbagai variabel



Gambar 5. Grafik cyclic voltammetry α - MnO_2/C (2V) dengan kapasitor komersil 100mF

4. KESIMPULAN

Dari percobaan dan Analisa yang telah dilakukan, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Nanokomposit α - MnO_2/C berhasil disintesis dengan tegangan 2V
2. Superkapasitor α - MnO_2/C memiliki kapasitas penyimpanan sebesar 48 F/g

REFERENSI

- Fajaroh, F., Setyawan, H., Widiastuti, W., Winardi, S. Synthesis of magnetite nanoparticle by surfactan-free electrochemical methode in aqueous system. *Advanced Powder Technology*, 2012, 23 : 328-333.
- Min-min, Z. Deng-jun, Al. Kai-lu, L. *Template synthesis of MnO_2/CNT nanocomposite and its aplication in rechargeable lithium batteries*. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21 : 2010-2014.
- Pang, S. C; Chin, S. F & Ling, C. Y. *Controlled Synthesis of Manganese Dioxide Nanostructures via a Facile Hydrothermal Route*. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 2012 : 7 pages.
- Svehla, G. 1985. *Analisis Anorganik Kualitatif Bagian II*. Jakarta : PT Kalman Media Pusaka.
- Thapa, A. K; Ishihara, T. *Mesoporous α - MnO_2/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium-air battery*. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 : 7016 – 7020.
- Xia et al. *Hydrothermal synthesis of MnO_2/CNT nanocomposite with a CNT core/porous MnO_2 sheath hierarchy*

architecture for supercapacitors. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7 : 33-43

Xing, L., Cui, C. Ma, C., Xue, X. *Facile synthesis of α - $MnO_2/graphene$ nanocomposites and their high performance as lithium-ion battery anode*. *Material letter*, 2011, 65 : 2104-2106

Xu, M.W., and Bao, S.J. *Nanostructured MnO_2 for Electrochemical Capacitor*. *Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids*, Prof. Rosario Carbone (Ed.), Chapter 12.