



## Sintesis Elektrolit Padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ dengan Variasi Suhu Kalsinasi Menggunakan Metode Sol-Gel dan Karakterisasinya

Indah Ilmiyatul Mufida<sup>a</sup>, Rahmad Nuryanto<sup>a\*</sup>, Taslimah<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

\* Corresponding author: [nuryantorahmad@live.undip.ac.id](mailto:nuryantorahmad@live.undip.ac.id)

### Article Info

Keywords:  
Sol-Gel, solid electrolyte, conductivity,  $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$

Kata Kunci:  
Sol-Gel, Elektrolit padat, Konduktivitas,  $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$

### Abstract

The solid electrolyte  $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  has been synthesized using sol-gel method with deionized water solvent. Stages of reactions that occurred were hydrolysis, substitution, polymerization, oxide formation and spinel preparation. The materials used were  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0.4 M),  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$  (0.6 M),  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$  (0.2 M) and Polyvinyl Alcohol (PVA) 8% (w/v). The calcination temperature variations applied were  $750^\circ$ ,  $850^\circ$ ,  $900^\circ$ , and  $950^\circ\text{C}$  respectively and yielded black powder crystals weighing 1.64, 1.57, 1.60 and 1.48 gram respectively. The resulting crystals were characterized using X-Ray Diffraction (XRD), LCR Meter, and SEM-EDS. As the calcination temperature increased, the formed agglomerates became denser and congregated into large agglomerates. This caused the differences in conductivity values. Spinel with the lowest and highest conductivity values were respectively  $2.01 \times 10^{-7}$  S/cm and  $1.28 \times 10^{-6}$  S/cm obtained at the calcination temperature of  $750^\circ\text{C}$  and  $850^\circ\text{C}$ . The solid electrolyte spinel at the lowest and highest calcining temperature was  $\text{NaMn}_{1.52}\text{Co}_{0.48}\text{O}_4$  and  $\text{NaMn}_{1.51}\text{Co}_{0.49}\text{O}_4$ .

### Abstrak

Elektrolit padat  $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  telah disintesis menggunakan metode sol-gel dengan pelarut air deionisasi. Tahapan reaksi yang terjadi adalah hidrolisis, substitusi, polimerisasi, pembentukan oksida dan penyusunan spinel. Bahan yang digunakan antara lain  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,4 M),  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$  (0,6 M),  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$  (0,2 M) dan Polivinil Alkohol (PVA) 8 % (w/v). Variasi suhu kalsinasi yang diterapkan masing-masing adalah  $750^\circ$ ,  $850^\circ$ ,  $900^\circ$  dan  $950^\circ\text{C}$  dan menghasilkan kristal serbuk berwarna hitam dengan berat masing-masing 1,64, 1,57, 1,60 dan 1,48 gram. Kristal yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan X-Ray Diffraction (XRD), LCR Meter, dan SEM-EDS. Dengan meningkatnya suhu kalsinasi, aglomerat yang terbentuk menjadi lebih padat dan berkumpul menjadi aglomerat yang besar. Hal ini dapat menyebabkan perbedaan nilai konduktivitas. Spinel dengan nilai konduktivitas terendah dan tertinggi masing-masing adalah  $2.01 \times 10^{-7}$  S/cm dan  $1.28 \times 10^{-6}$  S/cm yang diperoleh pada suhu kalsinasi  $750^\circ\text{C}$  dan  $850^\circ\text{C}$ . Spinel elektrolit padat pada suhu kalsinasi terendah dan tertinggi adalah  $\text{NaMn}_{1,52}\text{Co}_{0,48}\text{O}_4$  dan  $\text{NaMn}_{1,51}\text{Co}_{0,49}\text{O}_4$ .

### 1. Pendahuluan

Teknologi material baru sebagai penyusun komponen baterai terus dikembangkan, hal ini dilakukan sebagai tuntutan hasil meningkatnya kebutuhan energi. Energi dalam baterai disimpan dalam bentuk reaksi kimia. Sumber energi baterai berasal dari pergerakan

ion-ion yang dapat menghantarkan elektron, sehingga diperoleh energi listrik. Komponen utama baterai terdiri atas 3 bagian, yaitu anoda yang berperan sebagai elektroda negatif, katoda berperan sebagai elektroda positif dan elektrolit.

Elektrolit padat adalah material padatan yang dapat terurai membentuk ion-ion dan bersifat dapat

menghantarkan arus listrik. Kelebihan dari baterai padat yaitu bebas dari kebocoran, mudah diisi ulang, bebas dari self-discharge, lebih mudah dikemas, dan lebih aman daripada baterai dengan elektrolit cair. Elektrolit atau konduktor ionik baterai merupakan sarana transfer ion [1]. Kong *dkk* [2] melakukan sintesis  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  dengan variasi suhu kalsinasi (800–900°C) memperoleh hasil tingginya suhu kalsinasi berpengaruh pada kristalinitas, urutan kation, dan pada saat kalsinasi ion  $\text{Li}^+$  dapat dengan mudah berdifusi ke inti partikel. Elektrolit padat dapat disintesis melalui beberapa metode seperti sol-gel, kopresipitasi, mikroemulsi, hidrotermal, dan sintesis menggunakan cetakan (*Templated Synthesis*). Kelebihan metode sol-gel yaitu mampu menghasilkan produk dengan temperatur sintesis yang rendah, kemurnian, dan homogenitas struktur yang tinggi, serta menghasilkan sifat elektrokimia berupa konduktivitas yang baik dibanding metode lain [3]. Menurut Kong *dkk* [4] sintesis spinel  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  dengan metode sol-gel pada variasi suhu kalsinasi 200–350°C berbentuk kristal murni dan berpori. Spinel adalah suatu kumpulan logam-logam oksida yang dapat menghantarkan arus listrik.

Penelitian ini akan mensintesis spinel  $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  dengan variasi suhu kalsinasi dari 750–950°C. Ion yang bergerak dalam elektrolit padat adalah Ion natrium dikarenakan logam natrium merupakan material yang melimpah di alam, memiliki harga lebih murah, dan memiliki potensial reduksi  $E_0 = -2.71$  V terhadap standar hidrogen [5]. Selain itu di juga menentukan pengaruh suhu kalsinasi terhadap karakteristik dan menentukan formula produk. Hasil dikarakterisasi dengan XRD, LCR Meter, dan SEM-EDS.

## 2. Metode Penelitian

### Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan adalah  $(\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , Polivinil Alkohol  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n$ , Aquabides (Aquabidestilata), Aquades. Alat-alat yang digunakan adalah peralatan gelas, cawan porselin, Seperangkat alat gelas, Timbangan digital (KERN type ALS 220-4N), Hotplate and stirrer (Thermo Scientific type Cimarec), Furnace (Thermo Scientific type Thermolyne), Oven (Binder dan Fisher Scientific Isotemp Oven model 630F), Cawan porselin, Alat press (Graseby Specac), LCR meter (Hi tester Hioki 3532-50 LCR), Difraktometer sinar-X (Shimadzu XRD7000) dan Mikroskop scanner elektron dengan EDS (SEM-EDS JEOL).

### Sintesis elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$

Sintesis elektrolit padat  $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  dilakukan yaitu dengan melakukan pencampuran masing-masing 25 mL larutan  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (0,4 M),  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,6 M),  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,2 M) dan larutan PVA 8 % (w/v). Kemudian dilakukan pengadukan secara konstan dengan magnetic stirrer selama 3 jam dan penguapan pada suhu 60°C selama 40 jam sampai larutan mengental hingga terbentuk gel. Selanjutnya pengeringan (drying) pada suhu 175°C

selama 12 jam untuk menguapkan air, dan kalsinasi untuk menguapkan zat organik dan pembentukan oksida dengan suhu 750, 850, 900, dan 950°C selama 4 jam.

Karakterisasi Senyawa Hasil Sintesis. Hasil spinel  $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  dianalisis kristalinitas produk dan senyawa penyusun spinel menggunakan difraktometer sinar X (XRD), kemudian dengan LCR meter untuk mendapatkan nilai konduktivitas spinel  $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ , dan analisis untuk menentukan morfologi dan komposisi penyusun elektrolit padat menggunakan mikroskop scanner elektron dengan EDS (SEM-EDS).

## 3. Hasil dan Pembahasan

### Sintesis elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$

Pemilihan metode sol-gel pada sintesis elektrolit padat dilakukan untuk menghasilkan produk yang mempunyai homogenitas, distribusi ukuran partikel yang merata serta memiliki temperatur sintesis yang rendah [6, 7]. Prinsip penelitian ini adalah penguapan bertahap dan pembentukan struktur padatan ionik dengan kalsinasi.

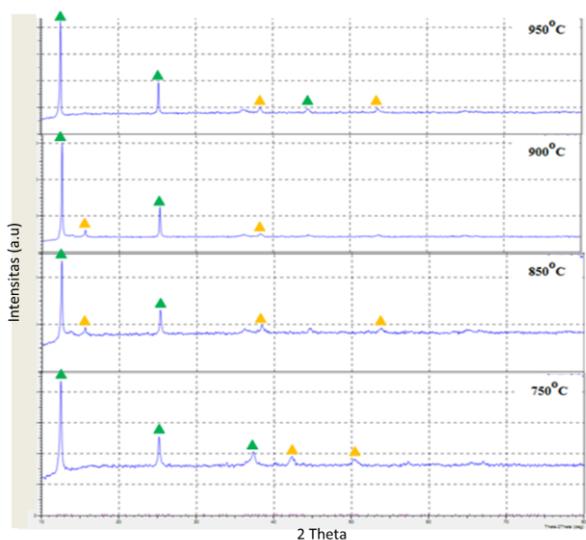
Penelitian ini dilakukan dengan memvariasikan suhu kalsinasi yakni 750, 850, 900, dan 950°C. Variasi suhu kalsinasi tersebut bertujuan untuk mendapatkan suhu kalsinasi optimum, sehingga didapatkan nilai konduktivitas yang maksimum. Pemvariasian suhu kalsinasi juga dapat mempengaruhi karakteristik produk.

Prinsip dari penelitian ini adalah penguapan bertahap dan pembentukan struktur padatan ionik dengan kalsinasi. Reaksi-reaksi yang terjadi dari metode sol-gel adalah hidrolisis, kondensasi, polimerisasi, pembentukan oksida, dan penyusunan spinel elektrolit padat. Reaksi hidrolisis menjadi faktor penting dalam metode sol-gel, reaksi kondensasi yang berfungsi untuk menghilangkan air dan terjadi perubahan fasa dari sol menjadi gel, polimerisasi sebagai tahapan awal pembentukan oksida, dan oksida-oksida yang diperoleh dapat menyusun menjadi spinel. Hasil dari sintesis berupa serbuk kristal berwarna hitam dengan berat masing-masing sebagai berikut :

Tabel 1: Berat serbuk hasil sistesis pada variasi suhu kalsinasi

Suhu Kalsinasi (°C)	Berat Serbuk (g)
750	1.6353
850	1.5747
900	1.6046
950	1.4758

Analisis pengukuran dengan difraktometer sinar-X dilakukan untuk mengidentifikasi senyawa penyusun, kristalinitas, dan ukuran bulir kristal elektrolit padat. Difraktogram yang diperoleh dianalisis puncak-puncak difraksi dengan melalui pencocokan dengan JCPDS, diketahui melalui standart yang diperoleh senyawa  $\text{MnO}_2$  (JCPDS No.43-1455 dan No.18-0802) dan  $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$  (JCPDS No.38-0965). Terdapat dalam elektrolit padat. Sedangkan senyawa oksida dari kobalt berbentuk lain atau amorf, sehingga tidak terlihat pada pola difraksi.



Gambar 1: Difraktogram hasil pengukuran pada variasi suhu (a) 750, (b) 850, (c) 900, dan (d) 950°C diketahui   
 ▲ Na<sub>0.91</sub>MnO<sub>2</sub> dan ▲ MnO<sub>2</sub>

Terdapat puncak difraksi yang semakin tinggi, tajam, dan intensitasnya semakin bertambah seiring penambahan suhu kalsinasi. Hal ini mengindikasikan bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi kristalinitas semakin meningkat, namun pada suhu 950°C intensitas puncak yang tinggi menurun. Menurut difraktogram yang diperoleh puncak difraksi senyawa logam oksida Na<sub>0.91</sub>MnO<sub>2</sub> muncul rata-rata dengan 3 puncak namun pada suhu kalsinasi 900°C hanya muncul 2 puncak hal ini diperkirakan karena tingginya intensitas 2 puncak sehingga puncak pendukung ketiga intensitasnya sangat kecil. Puncak senyawa logam oksida MnO<sub>2</sub> lebih banyak muncul pada suhu kalsinasi 850°C. Senyawa non stoikiometri Na<sub>0.91</sub>MnO<sub>2</sub> dapat berasal dari interkalasi ion Na<sup>+</sup> secara langsung ke dalam interlayer MnO<sub>2</sub> [8].

Penentuan ukuran bulir kristal dilakukan terlebih dahulu menentukan nilai FWHM, nilai tersebut dapat diperoleh dari proses fitting menggunakan software Originpro 8. Nilai tersebut dihitung untuk mendapatkan ukuran bulir kristal. Perhitungan dengan memasukkan nilai FWHM ke dalam persamaan Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Ukuran bulir kristal dan nilai FWHM disajikan pada tabel 2 dan 3.

Tabel 2: Ukuran bulir kristal

Senyawa	Ukuran bulir kristal (nm)			
	750°C	850°C	900°C	950°C
Na <sub>0.91</sub> MnO <sub>2</sub>	21.54	28.26	51.07	39.08
MnO <sub>2</sub>	10.63	28.46	24.59	19.46

Tabel 3: Nilai FWHM senyawa penyusun

Senyawa	FWHM			
	750°C	850°C	900°C	950°C
Na <sub>0.91</sub> MnO <sub>2</sub>	0.462	0.306	0.160	0.268
MnO <sub>2</sub>	0.737	0.439	0.370	0.394

Analisis dengan LCR meter diperoleh nilai konduktivitas masing-masing senyawa disajikan pada tabel 4.

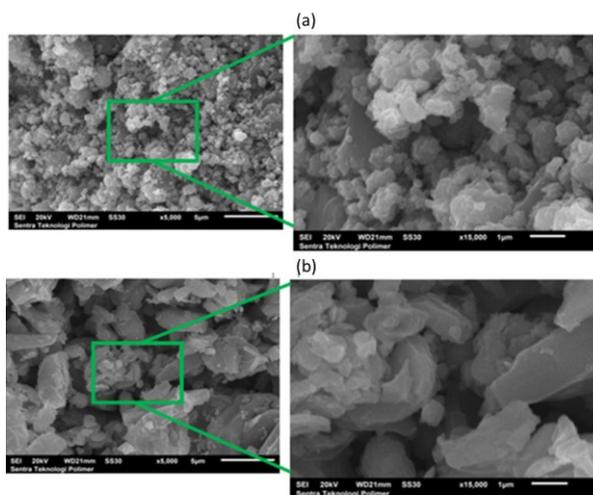
Tabel 4: Konduktivitas elektrolit padat hasil sintesis

Suhu Kalsinasi (°C)	Konduktivitas (S/cm)
750	2.01 x 10 <sup>-7</sup>
850	1.28 x 10 <sup>-6</sup>
900	2.89 x 10 <sup>-7</sup>
950	6.70 x 10 <sup>-7</sup>

Nilai tersebut menunjukkan seberapa besar daya hantar listrik dari elektrolit padat, nilai konduktivitas sampel dengan variasi temperatur kalsinasi menunjukkan data yang acak. Nilai konduktivitas yang diperoleh elektrolit padat dengan variasi suhu 850°C memiliki nilai konduktivitas yang tertinggi dan pada variasi suhu 750°C memiliki nilai konduktivitas yang tertendah. Perbedaan nilai daya hantar pada masing-masing kristal dapat dipengaruhi oleh kemampuan pergerakan Na<sup>+</sup> dan hantaran elektron.

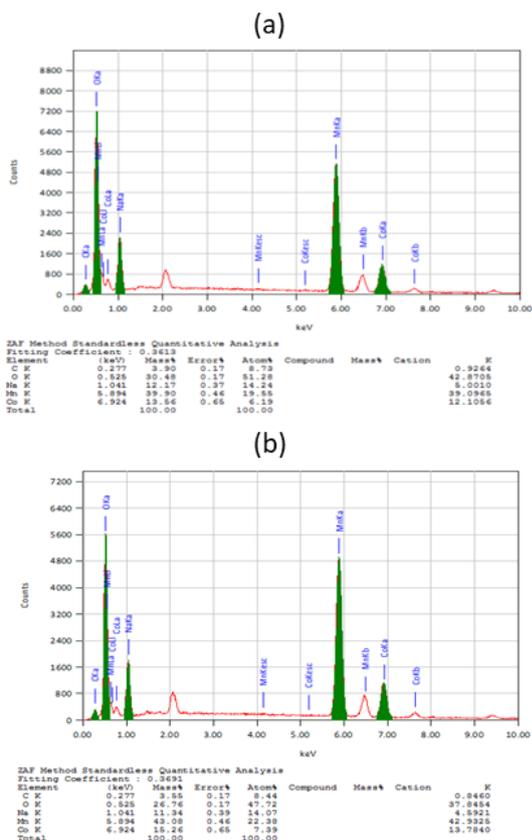
Keberadaan ion kobalt pada kristal dapat menjadi faktor pembentukan cacat, hal ini dikarenakan ion pada keadaan oksidasi Co<sup>3+</sup> atau Co<sup>2+</sup> yang memiliki ukuran ion lebih kecil daripada Mn<sup>3+</sup>. Hasilnya Mn<sup>3+</sup> dapat disubstitusi oleh Co<sup>3+</sup>, sehingga komponen penyusun senyawa terdapat kekosongan, sehingga memudahkan ion Na<sup>+</sup> untuk bergerak, karena Na<sup>+</sup> diperkirakan terdapat pada posisi interstitial maka pergerakan ion Na<sup>+</sup> berada pada mekanisme interstitial.

Karakterisasi produk elektrolit padat dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM-EDS). Karakterisasi dengan mengambil data konduktivitas tertinggi dan terendah untuk kemudian dibandingkan morfologi permukaan dan formula spinel elektrolit padat. Data yang diperoleh terlihat jelas terdapat perbedaan aglomerasi padatan yang berbeda ditunjukkan pada gambar 2 (a) pada suhu 750°C morfologi produk lebih homogen dengan celah lebih sempit diantara masing-masing aglomerat, sedangkan (b) pada suhu kalsinasi 850°C morfologi yang dihasilkan berbentuk seperti batang dan butiran kecil, heterogen, dan masih terdapat ruang kosong pada celah aglomerat. Pembentukan aglomerat dapat dipengaruhi oleh suhu, ketika suhu rendah inti aglomerat yang terbentuk kecil-kecil sedangkan pada suhu tinggi aglomerat kecil berkumpul membentuk aglomerat yang lebih besar.



Gambar 2. Morfologi elektrolit padat (a) 750°C dan (b) 850°C

Menurut data konduktivitas yang diperoleh elektrolit padat pada variasi suhu kalsinasi 750°C nilai konduktivitas lebih rendah daripada elektrolit padat pada suhu 850°C hal ini dapat disebabkan oleh ukuran aglomerat pada produk, semakin besar aglomerat maka kristal yang berkumpul semakin banyak, sehingga Na<sup>+</sup> yang bergerak pada elektrolit padat mudah berpindah dari satu kristal ke kristal lain dan berlaku sebaliknya pada aglomerat yang lebih kecil. Diameter rata-rata ukuran aglomerat pada morfologi permukaan pada suhu kalsinasi 850°C sebesar 1,43 µm dan pada suhu kalsinasi 750°C sebesar 0,76 µm.



Gambar 3. Komposisi penyusun produk elektrolit padat pada variasi suhu kalsinasi (a) 750°C (b) 850°C

Analisis komposisi unsur dilakukan dengan menggunakan Electron Dispersive Spectroscopy (EDS) yang disajikan pada gambar 3. Terlihat pada pola EDS unsur C pada suhu 750°C sebesar 3,90% dan pada suhu 850°C sebesar 3,55%, semakin tinggi suhu kalsinasi persen unsur C semakin sedikit, sehingga yang teruapkan semakin banyak. Untuk menentukan formula spinel produk total oksida yang ada diasumsikan 100% tanpa menyertakan % massa unsur karbon. Prosentase massa Na, Mn, Co, dan O pada suhu kalsinasi 750°C adalah 12,66, 41,51, 14,11, dan 31,71 %. Sedangkan pada suhu kalsinasi 850°C adalah, 11,76, 44,67, 15,82, dan 27,75 %.

Setelah dilakukan perhitungan nilai x maka yang diperoleh adalah pada variasi suhu 750°C nilai x=0,48 dan pada variasi suhu kalsinasi 850°C x=0,49. Formula spinel elektrolit padat NaMn<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> yang terbentuk dengan memasukkan harga x adalah NaMn<sub>1,52</sub>Co<sub>0,48</sub>O<sub>4</sub> pada variasi suhu kalsinasi 750°C dan NaMn<sub>1,51</sub>Co<sub>0,49</sub>O<sub>4</sub> untuk pada variasi suhu 850°C.

#### 4. Kesimpulan

Spinel elektrolit padat NaMn<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> telah berhasil disintesis. Pengaruh suhu kalsinasi terhadap karakteristik elektrolit padat adalah kristalinitas elektrolit padat semakin tinggi ketika suhu kalsinasi semakin naik, namun pada suhu 950°C menurun dan memiliki senyawa penyusun terdiri dari Na<sub>0.91</sub>MnO<sub>2</sub> dan MnO<sub>2</sub>, sedangkan senyawa logam oksida kobalt berbentuk lain atau amorf. Suhu optimum kalsinasi dicapai pada suhu 850°C dengan nilai konduktivitas tertinggi sebesar 1.28 x 10<sup>-6</sup> S/cm. Morfologi elektrolit padat berupa heterogen karena terdapat aglomerat berbentuk besar dan kecil. Nilai x yang diperoleh dari perhitungan data EDS sebesar 0,49, sehingga formula spinel menjadi NaMn<sub>1,51</sub>Co<sub>0,49</sub>O<sub>4</sub>.

#### 5. Daftar Pustaka

- [1] Bambang Riyanto, Akhiruddin Maddu, Ratna Sari Dewi, Baterai cerdas dari elektrolit polimer kitosan-PVA dengan penambahan amonium nitrat, *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, 14, 2, (2012) <http://dx.doi.org/10.17844/jphpi.v14i2.5314>
- [2] Ji-Zhou Kong, Fei Zhou, Chuan-Bao Wang, Xiao-Yan Yang, Hai-Fa Zhai, Hui Li, Jun-Xiu Li, Zhou Tang, Shi-Qin Zhang, Effects of Li source and calcination temperature on the electrochemical properties of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> lithium-ion cathode materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 554, (2013) 221-226 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.090>
- [3] Dunqiang Wang, Liyun Cao, Jianfeng Huang, Jianpeng Wu, Synthesis and electrochemical properties of LiV3O8 via an improved sol-gel process, *Ceramics International*, 38, 4, (2012) 2647-2652 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.030>
- [4] Ling-Bin Kong, Chao Lu, Mao-Cheng Liu, Yong-Chun Luo, Long Kang, Xiaohong Li, Frank C. Walsh, The specific capacitance of sol-gel synthesized spinel MnCo2O4 in an alkaline electrolyte, *Electrochimica Acta*, 115, (2014) 22-27 <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.089>

- [5] Brian L. Ellis, Linda F. Nazar, Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16, 4, (2012) 168-177 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2012.04.002>
- [6] Khaled M. Elsabawy, M. M. Abou-Sekkina, F. G. Elmetwaly, Structure visualization and yttrium(III)-dopings on  $\text{LiMn}_{2-x}\text{YxO}_4$  for promoting structural, microstructural and cathodic capacity features of  $\text{LiMnO}$ -spinel, *Solid State Sciences*, 13, 3, (2011) 601-606 <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.033>
- [7] C. Polo Fonseca, M. A. Bellei, F. A. Amaral, S. C. Canobre, S. Neves, Synthesis and characterization of  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (M=Al, Bi and Cs ions) films for lithium ion batteries, *Energy Conversion and Management*, 50, 6, (2009) 1556-1562 <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.02.009>
- [8] Liqiang Mai, Han Li, Yunlong Zhao, Lin Xu, Xu Xu, Yanzhu Luo, Zhengfei Zhang, Wang Ke, Chaojiang Niu, Qingjie Zhang, Fast ionic diffusion-enabled nanoflake electrode by spontaneous electrochemical pre-intercalation for high-performance supercapacitor, *Scientific reports*, 3, (2013) 1718 <http://dx.doi.org/10.1038/srep01718>