



Pengaruh Variasi pH Sol terhadap Karakteristik Produk pada Pembuatan Elektrolit Padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ dengan Metode Sol-Gel

Sapta Nur Azizah^a, Rahmad Nuryanto^{a*}, Taslimah^a

^a Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: nuryantorahmad@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:
solid electrolyte,
 $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$, pH
of the sol, sol-gel
method, electrical
conductivity

Kata Kunci:
elektrolit padat,
 $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$, pH
sol, metode sol-gel,
konduktivitas listrik

Abstract

Research on the influence of pH sol variation on solid electrolyte characteristics of $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ has been conducted. The advantage of using solid electrolyte is that this material does not cause electrolyte leakage as liquid electrolyte used in battery, hence it can improve battery safety. The preparation of solid electrolyte was carried out by sol-gel method, by mixing a solution of sodium acetate, manganese acetate, cobalt acetate and polyvinyl alcohol (PVA), stirring the solution for 1 hour, adding NH_4OH 0.5 M to condition the pH of sol to 8.3; 9.3 and 10.3. Then, the sol was stirred again for 2 hours and then evaporated at 60°C for 40 hours. The obtained gel was dried at 175°C for 12 hours and calcined at 800°C for 4 hours. The results obtained were characterized using X-ray diffractometer (XRD), electron microscope (SEM-EDS) and LCR meter. It was concluded that the compound of the solid electrolyte constituents comprises NaMnO_2 , Co_2O_3 and Co_3O_4 . Solar pH variation affected the solid electrolyte electrical conductivity, increasing the pH increasing the value of electrical conductivity. The pH of 9.3 was the optimum pH to produce the product, with the highest electrical conductivity value of $373 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$, with the formula of $\text{NaMn}_{1,557}\text{Co}_{0,443}\text{O}_4$ and the agglomerate size of 1.591 μm .

Abstrak

Penelitian tentang pengaruh variasi pH sol terhadap karakteristik elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ telah dilakukan. Keuntungan penggunaan elektrolit padat adalah material ini tidak menyebabkan kebocoran elektrolit sebagaimana elektrolit cair yang digunakan pada baterai, sehingga dapat meningkatkan keselamatan baterai. Pembuatan elektrolit padat dilakukan dengan metode sol-gel, yaitu dengan mencampurkan larutan natrium asetat, mangan asetat, kobalt asetat dan polivinil alkohol (PVA), pengadukan larutan selama 1 jam, penambahan NH_4OH 0,5 M untuk mengkondisikan pH sol menjadi 8,3; 9,3 dan 10,3. Lalu, sol diaduk kembali selama 2 jam dan selanjutnya diuapkan pada suhu 60°C selama 40 jam. Gel yang diperoleh dikeringkan pada suhu 175°C selama 12 jam dan dikalsinasi pada suhu 800°C selama 4 jam. Hasil yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan difraktrometer sinar-X (XRD), mikroskop elektron (SEM-EDS) dan LCR meter. Disimpulkan bahwa senyawa komponen penyusun elektrolit padat terdiri dari NaMnO_2 , Co_2O_3 dan Co_3O_4 . Variasi pH sol mempengaruhi konduktivitas listrik elektrolit padat, peningkatan pH meningkatkan nilai konduktivitas listrik. pH 9,3 merupakan pH optimum untuk menghasilkan produk, dengan nilai konduktivitas listrik tertinggi yaitu $373 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$, dengan formula $\text{NaMn}_{1,557}\text{Co}_{0,443}\text{O}_4$ dan ukuran aglomerat 1,591 μm .

1. Pendahuluan

Menurunnya cadangan minyak bumi sebagai sumber daya energi, meningkatkan pengembangan sumber daya energi alternatif, salah satunya adalah pengembangan baterai. Pengembangan teknologi baterai menjadi berkembang pesat untuk memenuhi permintaan konsumen, yaitu baterai yang tahan lama, mudah diisi ulang dan aman. Berbagai teknologi material baru terus dikembangkan dalam pembuatan baterai saat ini, terutama untuk pengembangan elektrolit padat. Elektrolit padat mempunyai keunggulan yaitu tidak berpotensi mengalami kebocoran sehingga aman, mudah diisi ulang dan waktu pemakaian yang tahan lama.

Logam natrium di alam lebih melimpah dan merupakan material awal yang lebih ekonomis dibandingkan logam lithium [1], sehingga Suyati *dkk.* [2] melakukan penelitian dengan mengganti logam lithium dengan logam natrium sebagai logam alkalinnya. Penelitian tersebut belum mengkaji pengaruh pH sol terhadap karakteristik produk yang dihasilkan pada pembuatan elektrolit padat dengan metode sol-gel. Pembuatan elektrolit padat pada temperatur rendah dapat dilakukan dengan metode sol-gel karena mampu menghasilkan produk yang mempunyai temperatur sintesis yang rendah, kemurnian serta homogenitas struktur yang tinggi [3, 4]. Menurut Roy *dkk.* [5] metode sol-gel sangat dipengaruhi beberapa parameter, salah satu parameter yang penting adalah pH. Variasi pH pada sol mempengaruhi kemampuan hidrolisis dan polikondensasi larutan pada proses pembentukan gel, yang akan berpengaruh pada struktur gel yang dihasilkan. Tingkat keasaman sol mengendalikan jumlah ion H^+ atau ion OH^- dalam sol, yang secara efektif menentukan polimerisasi ikatan logam-oksigen. Roy *dkk.* [5] menyebutkan bahwa pH sol yang tinggi menghasilkan material yang memiliki ukuran aglomerat lebih besar dan sifat elektrokimia lebih baik dibandingkan dengan pH sol yang lebih rendah.

Pengaruh pH sol terhadap karakteristik material yang dihasilkan melatarbelakangi dilakukannya variasi pH sol pada sintesis elektrolit padat $NaMn_{2-x}Co_xO_4$ dengan metode sol-gel dalam penelitian ini. Pemilihan logam kobalt berdasarkan penelitian Li *dkk.* [6], yang menyatakan bahwa jari-jari ion Co^{3+} lebih kecil dibandingkan dengan jari-jari ion Mn^{3+} , dan energi ikatan dari Co-O lebih tinggi dibandingkan energi ikat Mn-O, sehingga substitusi Mn oleh Co akan menstabilkan kisi dari spinel $Li_{1,035}Mn_{1,965}O_4$ dan meningkatkan sifat elektrokimia senyawa yang dihasilkan. Karakterisasi yang dilakukan untuk mengetahui pengaruh pH sol terhadap elektrolit padat meliputi karakterisasi menggunakan difraktometer sinar-X (XRD), mikroskop elektron (*Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) dan LCR meter.

2. Metode Penelitian

Pembuatan elektrolit padat $NaMn_{2-x}Co_xO_4$ dilakukan dengan metode sol-gel melalui beberapa tahapan, yaitu

preparasi larutan, sintesis elektrolit padat $NaMn_{2-x}Co_xO_4$ dan karakterisasi produk menggunakan difraktometer sinar-X (XRD), mikroskop elektron (*Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy /SEM-EDS*) dan LCR meter.

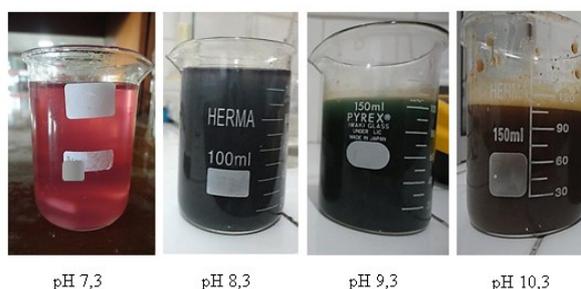
Tahap awal pembuatan elektrolit padat $NaMn_{2-x}Co_xO_4$ dilakukan dengan mencampurkan masing-masing 25 mL larutan natrium asetat 0,4 M, mangan asetat 0,6 M, kobalt asetat 0,2 M dan polivinil alkohol (PVA) 8%. Campuran diaduk selama 1 jam dan pH campuran ditentukan, kedalam campuran tersebut ditambahkan NH_4OH 0,5 M hingga pH tertentu (8,3; 9,3 dan 10,3). Selanjutnya campuran diaduk kembali selama 2 jam, kemudian diuapkan (evaporasi) $60^\circ C$ selama 40 jam. Gel yang diperoleh dikeringkan pada suhu $175^\circ C$ selama 12 jam dan dikalsinasi pada suhu $800^\circ C$ selama 4 jam.

Elektrolit padat yang dihasilkan dikarakterisasi untuk menentukan senyawa komponen penyusun elektrolit padat menggunakan difraktometer sinar-X (XRD), mikroskop elektron (SEM-EDS JEOL) untuk menentukan morfologi permukaan elektrolit padat dan LCR meter (Hitester Hioki 3532-50) untuk menentukan konduktivitas listrik elektrolit padat.

3. Hasil dan Pembahasan

Pembuatan Elektrolit Padat $NaMn_{2-x}Co_xO_4$

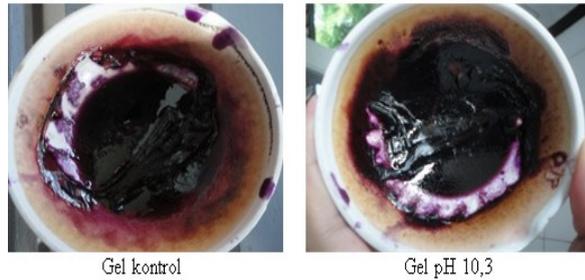
Perubahan fisik yang dapat diamati selama proses pembuatan elektrolit padat $NaMn_{2-x}Co_xO_4$ dapat dilihat pada tabel 1. Campuran natrium asetat 0,4 M, mangan asetat 0,6 M, kobalt asetat 0,2 M dan polivinil alkohol (PVA) 8%. berwarna merah muda dan terdapat partikel melayang, sehingga dapat disebut sol, yaitu suspensi koloid padatan yang terdispersi dalam cairan. Penambahan NH_4OH 0,5 M untuk mengkondisikan pH menyebabkan perubahan warna sol pH 8,3; 9,3 dan 10,3; akibat adanya reaksi pembentukan kompleks kobalt-amonia dalam sol tersebut.



Gambar 1. Warna sol setelah penambahan NH_4OH 0,5 M

Perubahan warna yang terjadi ditunjukkan pada gambar 1. Pemanasan sol pada suhu $60^\circ C$ selama 40 jam bertujuan untuk menghilangkan molekul-molekul H_2O dan NH_3 yang terdapat dalam sol. Penguapan tersebut menyebabkan viskositas larutan menjadi lebih tinggi sehingga terjadi perubahan fasa selama proses penguapan yang disebut proses gelasi, yaitu proses pembentukan gel karena berkurangnya kandungan H_2O sehingga struktur senyawanya akan lebih rapat.

Gel merupakan sistem koloid dengan fasa terdispersinya berupa cairan dan medium pendispersinya adalah padatan. Setelah penguapan gel yang diperoleh berwarna ungu seperti pada Gambar 2.



Gambar 2. Gel kering hasil penguapan suhu 60°C

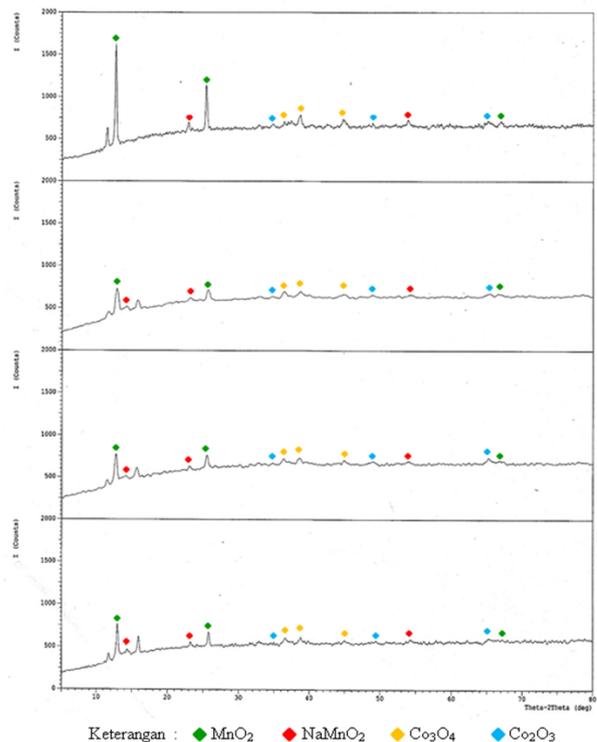
Gel kemudian dikeringkan pada suhu 175°C selama 12 jam, diperkirakan terjadi penguapan asam asetat yang terdapat dalam gel karena titik didih asam asetat adalah 118,1°C. Hasil yang diperoleh adalah padatan berwarna hitam yang kemudian dikalsinasi pada suhu 800°C untuk menghilangkan zat organik yaitu polivinil alkohol yang mengalami dekomposisi dan menguap sebagai CO₂ dan H₂O selama proses pemanasan, serta pembentukan struktur kristal padatan. Proses kalsinasi dilakukan pada suhu 800°C dengan pertimbangan titik leleh yang dimiliki oleh logam murni yang digunakan, yaitu natrium 883°C, mangan 1245°C dan kobalt 1493°C, sehingga logam-logam tersebut diharapkan tidak mengalami penguapan pada proses kalsinasi.

Tabel 1. Perubahan fisik selama proses pembuatan elektrolit padat NaMn_{2-x}Co_xO₄

Perlakuan	Perubahan Fisik			
	pH 7,3	pH 8,3	pH 9,3	pH 10,3
Warna awal sol	merah muda dan terdapat partikel melayang	merah muda dan terdapat partikel melayang	merah muda dan terdapat partikel melayang	merah muda dan terdapat partikel melayang
Penambahan NH ₄ OH	merah muda dan terdapat partikel melayang	partikel melayang berwarna hitam, masih terlihat larutan merah muda kehitaman dibagian atas	partikel melayang mulai melarut, larutan berwarna hijau kehitaman	larutan berwarna kuning kecoklatan
Pemanasan 60°C	ungu	ungu	ungu	ungu
Pemanasan 175°C	padatan hitam	padatan hitam	padatan hitam	padatan hitam
Kalsinasi 800°C	serbuk hitam	serbuk hitam	serbuk hitam	serbuk hitam
Berat produk	1,820 gram	1,397 gram	1,547 gram	1,659 gram

Karakterisasi Elektrolit Padat dengan Difraktometer Sinar-X

Karakterisasi elektrolit padat menggunakan difraktometer sinar-X (XRD) bertujuan untuk mengetahui jenis oksida komponen penyusun elektrolit padat. Difraktogram hasil pengukuran yang disajikan pada gambar 3, menunjukkan hubungan antara sudut difraksi (2θ) dari kisi tertentu dengan intensitas. Puncak-puncak yang muncul dicocokkan dengan data 2θ standar yang diperoleh dari Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Referensi data JCPDS yang digunakan adalah JCPDS 42-1467 untuk Co₃O₄, JCPDS 02-0770 untuk Co₂O₃, JCPDS 72-0831 untuk NaMnO₂ dan JCPDS 44-0141 untuk MnO₂. Berdasarkan pencocokan dengan JCPDS, senyawa penyusun spinel elektrolit padat NaMn_{2-x}Co_xO₄ berupa senyawa oksida yang terdiri dari NaMnO₂, Co₃O₄ dan Co₂O₃, sedangkan MnO₂ adalah hasil samping dari pembentukan produk utama tersebut.



Gambar 3. Difraktogram elektrolit padat dengan variasi pH sol

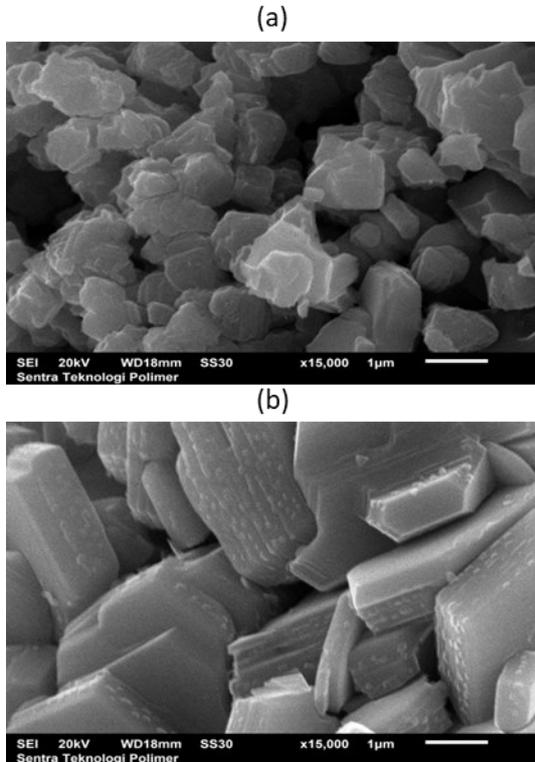
Difraktogram hasil analisis XRD yang diperoleh menunjukkan perubahan intensitas dari puncak 2θ milik MnO₂ dengan adanya perubahan pH. Kenaikan pH sol menyebabkan penurunan intensitas puncak 2θ MnO₂, sehingga dapat diperkirakan bahwa peningkatan pH sol menurunkan jumlah bidang kristal MnO₂ dalam sampel. Penurunan jumlah bidang kristal MnO₂ ini diperkirakan menunjukkan penurunan jumlah produk samping dari reaksi pembentukan NaMnO₂.

Munculnya puncak baru di posisi 2θ sekitar 14,024° pada pH 8,3; 9,3 dan 10,3 menunjukkan adanya bidang baru yang tidak muncul pada sol pH 7,3. Puncak di posisi tersebut diperkirakan puncak senyawa NaMnO₂ sesuai JCPDS 72-0831

Karakterisasi Elektrolit Padat dengan Mikroskop Elektron

Karakterisasi elektrolit padat menggunakan mikroskop elektron (SEM-EDS) untuk mengetahui morfologi permukaan. Karakterisasi menggunakan SEM-EDS mengambil data konduktivitas listrik tertinggi dan terendah kemudian dibandingkan morfologi permukaan dan komposisi material penyusun dalam elektrolit padat. Morfologi permukaan elektrolit padat NaMn_{2-x}Co_xO₄ variasi pH 7,3 (nilai konduktivitas terendah) dan pH 9,3 (nilai konduktivitas tertinggi) disajikan pada gambar 4 dengan perbesaran 15000 kali, memperlihatkan bahwa morfologi permukaan elektrolit padat dengan variasi pH 9,3 memiliki ukuran aglomerat yang lebih besar dibandingkan pH 7,3; yaitu elektrolit padat pH 9,3 sebesar 1,591 μm sedangkan elektrolit padat pH 7,3 sebesar 0,727 μm. Hasil ini sesuai dengan pernyataan Roy *dkk* [5], bahwa aglomerat yang dihasilkan dari sol dengan pH rendah cenderung

berukuran lebih kecil dibandingkan dengan ukuran agregat dari sol dengan pH yang lebih tinggi. Ukuran aglomerat yang lebih besar memudahkan mobilitas ion Na, hal ini ditunjukkan dengan nilai konduktivitas elektrolit padat pH 9,3 yang lebih tinggi dibandingkan nilai konduktivitas elektrolit padat dengan variasi pH pH 7,3 sebesar $187 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$.



Gambar 4. Morfologi permukaan elektrolit padat pH 7,3 (atas) dan pH 9,3 (bawah)

Karakterisasi menggunakan EDS memperlihatkan unsur-unsur penyusun elektrolit padat dengan variasi pH 7,3 dan pH 9,3. Komposisi unsur-unsur penyusun elektrolit padat yang terdeteksi dari analisis EDS tersusun atas unsur O, Na, Mn, dan Co serta C. Berdasarkan data yang diperoleh, dapat dihitung % massa setiap unsur yang terdeteksi tanpa tanpa % massa karbon dan % massa pengotor yang disajikan pada tabel 2.

Tabel 2: Kandungan unsur (% massa) berdasarkan hasil analisis EDS

Variasi	Kandungan Unsur (% Massa)			
	Na	Mn	Co	O
pH 7,3	13,393	31,38	11,90	43,336
pH 9,3	9,412	45,05	13,776	31,75

Melalui persamaan, dapat dihitung nilai x untuk menentukan mol Mn dan Co dari elektrolit padat pH 7,3 dan 9,3.

$$x = \frac{2 \times \text{Ar Mn} \times \text{massa Co}}{(\text{Ar Co} \times \text{massa Mn}) + (\text{Ar Mn} \times \text{massa Co})}$$

Berdasarkan perhitungan untuk mengetahui nilai x tanpa % atom C, elektrolit padat pH 7,3 memiliki nilai x sebesar 0,522 dan nilai x pada elektrolit padat pH 9,3 sebesar 0,443. Sesuai dengan perhitungan non-

stoikiometri, elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ yang terbentuk dengan substitusi harga x adalah $\text{NaMn}_{1,478}\text{Co}_{0,522}\text{O}_4$ untuk elektrolit padat pH 7,3 dan $\text{NaMn}_{1,557}\text{Co}_{0,443}\text{O}_4$ untuk elektrolit padat pH 9,3.

Karakterisasi Produk dengan LCR meter

Tujuan uji konduktivitas listrik elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ untuk mengetahui kemampuan padatan dalam menghantarkan arus listrik. Pengukuran dilakukan pada elektrolit padat yang telah dibentuk pellet dengan diameter 1,3 cm dan tebal 0,3 cm menggunakan LCR meter. Nilai konduktansi (G) yang sudah diketahui kemudian disubstitusikan ke persamaan (2) untuk mendapatkan nilai konduktivitas listrik.

$$\kappa = G \frac{l}{A}$$

dimana κ = konduktivitas (Scm^{-1}), G = konduktansi (S), A = luas permukaan elektroda (cm^2), l = jarak antara elektroda (cm).

Hasil pengukuran konduktivitas listrik elektrolit padat dengan variasi pH ditunjukkan pada tabel 3. Berdasarkan tabel dapat dilihat bahwa terjadi perbedaan nilai konduktivitas yang dihasilkan elektrolit padat dengan variasi pH. Hal tersebut dikarenakan adanya perbedaan konsentrasi ion hidroksida yang mempengaruhi proses pembentukan gel pada saat sintesis yang akan menentukan morfologi elektrolit padat yang dihasilkan. Sol dengan konsentrasi ion hidroksida sedikit akan menghasilkan elektrolit padat dengan agregat yang lebih kecil sehingga mempersulit mobilitas ion natrium dan berpengaruh pada rendahnya konduktivitas listrik, seperti hasil pada sol pH 7,3. Berdasarkan grafik di atas, kenaikan pH sol meningkatkan konduktivitas, akan tetapi pada keadaan sol pH 10,3 terjadi penurunan konduktivitas listrik yang diperkirakan terjadi karena adanya peningkatan struktur pada elektrolit padat. Hal ini menunjukkan bahwa perbedaan pH sol pada proses sintesis elektrolit padat mempengaruhi nilai konduktivitas dan dapat disimpulkan bahwa berdasarkan penelitian ini, pH optimum sol untuk sintesis elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ adalah 9,3. Konduktivitas optimum pada pH 9,3 sebesar $373 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ termasuk kedalam elektrolit padat semikonduktor karena nilai konduktivitas listrik berada pada rentang nilai konduktivitas elektrolit padat semikonduktor antara 10^{-12} hingga 10^{-4} Scm^{-1} .

Tabel 3: Konduktivitas listrik elektrolit padat dengan variasi pH sol

Variasi pH	Konduktivitas listrik ($\times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$)
7,3	7
8,3	60,8
9,3	373
10,3	74,2

4. Kesimpulan

Disimpulkan bahwa senyawa komponen penyusun elektrolit padat terdiri dari NaMnO_2 , CO_2O_3 dan Co_3O_4 .

Variasi pH sol mempengaruhi konduktivitas listrik elektrolit padat, peningkatan pH meningkatkan nilai konduktivitas listrik, produk dengan pH 9,3 merupakan pH optimum menghasilkan produk dengan nilai konduktivitas listrik tertinggi, $373 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$, yang mempunyai formula $\text{NaMn}_{1,557}\text{Co}_{0,443}\text{O}_4$ dan ukuran aglomerat 1,591 μm .

5. Daftar Pustaka

- [1] 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>
- [2] Linda Suyati, Rahmad Nuryanto, Rahmaniar Anggrayni, Pembuatan dan Karakterisasi Elektrolit Padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4:(\text{I})$, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 13, 1, (2010) 1-3
- [3] Dunqiang Wang, Liyun Cao, Jianfeng Huang, Jianpeng Wu, Synthesis and electrochemical properties of LiV_3O_8 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] S. S. Alias, A. B. Ismail, A. A. Mohamad, Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation, *Journal of Alloys and Compounds*, 499, 2, (2010) 231-237
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.174>
- [5] Somnath C. Roy, G. L. Sharma, M. C. Bhatnagar, R. Manchanda, V. R. Balakrishnan, S. B. Samanta, Effect of pH on electrical and optical properties of sol-gel derived microcrystalline $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films, *Applied Surface Science*, 236, 1, (2004) 306-312
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.017>
- [6] Yun-Jiao Li, Hu Xu, Long Kong, Hua-Cheng Li, Chun-Xia Li, Xian-Zhen Zhang, Qiang Han, Synthesis and electrochemical characterizations of co-doped lithium manganese oxide spinel $\text{Li}_{1.035}\text{Mn}_{1.965}\text{O}_4$, *Journal of Inorganic Materials*, 29, 6, (2014)