



PENGARUH VARIASI KONSENTRASI *DOPING* MANGAN TERHADAP  
KARAKTERISTIK ELEKTROLIT PADAT  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$   
DENGAN METODE SOL-GEL

Oleh

Risky Haerul Imam<sup>1</sup>, Rahmad Nuryanto<sup>2</sup>, Khabibi<sup>3</sup> & Linda Suyati<sup>4</sup>  
<sup>1,2,3,4</sup>Departemen Kimia, F. sains dan Matematika, Universitas Diponegoro  
Jl. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275

Email: <sup>1</sup>[ibnu\\_tazzakka@yahoo.com](mailto:ibnu_tazzakka@yahoo.com), <sup>2</sup>[nuryantorahmad@live.undip.ac.id](mailto:nuryantorahmad@live.undip.ac.id),  
<sup>3</sup>[khabibikhabibi@gmail.com](mailto:khabibikhabibi@gmail.com) & <sup>4</sup>[Lindasuyati15@gmail.com](mailto:Lindasuyati15@gmail.com)

Abstrak

Telah dilakukan penelitian mengenai pengaruh variasi konsentrasi doping mangan terhadap karakteristik elektrolit padat  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  dengan metode sol-gel. Tujuan penelitian ini adalah membuat elektrolit padat  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  dan menentukan pengaruh variasi konsentrasi doping mangan terhadap karakteristik  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  meliputi morfologi dan konduktivitas listrik. Karakterisasi hasil sintesis elektrolit padat yang dilakukan meliputi uji konduktivitas menggunakan LCR meter, X-ray Diffraction (XRD) dan Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). Hasil penelitian menunjukkan bahwa telah diperoleh elektrolit padat  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  dengan mineral penyusun elektrolit padat terdiri dari  $\text{NaMnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  dan  $\text{MnO}_2$ . Penambahan variasi doping mangan menghasilkan konduktivitas tertinggi pada konsentrasi 0,22 M sebesar  $4,057 \times 10^{-6}$  S/cm, dengan formula spinel yang diperoleh adalah  $\text{NaCo}_{0,61}\text{Mn}_{0,39}\text{O}_2$ .

**Kata Kunci:** Elektrolit padat, Doping, Mangan, Metode sol-gel & Konduktivitas listrik

PENDAHULUAN

Ilmu pengetahuan dalam bidang riset sains dan teknologi senantiasa mengalami perkembangan zaman, termasuk dalam bidang penyimpanan energi listrik yang dikemas menjadi sebuah *powercell*/baterai. Kinerja baterai melibatkan transfer elektron melalui suatu media yaitu elektrolit padat yang bersifat konduktif dari elektroda negatif (anoda) ke elektroda positif (katoda) sehingga menghasilkan arus listrik dan beda potensial. Elektrolit padat yang digunakan harus memiliki konduktivitas listrik yang tinggi dan fasa yang stabil, hal ini berkaitan dengan peristiwa menerima dan melepas elektron pada proses elektrokimia [1][2][3]. Usaha untuk meningkatkan konduktivitas listrik dapat dilakukan dengan beberapa cara salah satunya dengan menambahkan *dopant* saat sintesis elektrolit padat[4].

LANDASAN TEORI

Menurut Liang et.al [5] penggunaan mangan sebagai *doping* pada bahan katoda  $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  untuk baterai ion litium, hasil yang didapatkan adalah *doping* mangan bisa meningkatkan konduktivitas listrik serta kestabilan yang disesuaikan dengan variasi konsentrasi *doping* mangan, konsentrasi dengan hasil yang maksimal adalah dengan *doping* 0,1 M. Zhu et al., (2014) [6] menggunakan mangan sebagai *doping* untuk bahan katoda material  $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1-x}[\text{Mn}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}]_x\text{O}_2$  pada baterai litium, mangan dijadikan alternatif sebagai bahan untuk *doping* selain dikarenakan harganya yang murah, *doping* mangan mampu meningkatkan kestabilan struktur sehingga proses elektrokimia dan pemindahan ion yang terjadi dapat berjalan dengan baik.

Suyati, dkk. (2010)[7] mengganti litium dengan natrium dalam pembuatan elektrolit padat  $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ , sedangkan Bhide &



Hariharan (2007)[8] membuktikan bahwa ion  $\text{Na}^+$  berkontribusi terhadap konduktivitas  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ . Baster et al. (2016), [4] menggunakan metode sol-gel dalam pembuatan katoda  $\text{Na}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ , metode ini dapat diartikan sebagai proses perubahan fasa dari suspensi koloid (*sol*) menjadi cair kontinyu (*gel*) dalam proses pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah. Selain itu produk yang dihasilkan memiliki kemurnian tinggi, suhu reaksi relatif rendah, tidak terjadi reaksi dengan senyawa sisa, kehilangan bahan akibat penguapan dapat diperkecil sehingga tidak banyak bahan yang terbuang. Tujuan dari penelitian ini adalah membuat elektrolit padat  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  dan menentukan pengaruh variasi konsentrasi *doping* mangan terhadap karakteristik  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  meliputi morfologi dan konduktivitas listrik.

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan alat

Penelitian ini bahan-bahan sebagai berikut : Natrium asetat trihidrat p.a [ $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck)], mangan asetat tetrahidrat p.a [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (sigma aldrich)], kobalt asetat tetrahidrat p.a [ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck)], aquabides p.a, dan agen pengchelate yaitu asam sitrat monohidrat [ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Merck)]. Peralatan yang dipergunakan pada penelitian ini adalah Peralatan gelas standar penelitian, crucible, *hotplate* (Thermoscientific Cimarec), magnetik stirrer (Cimarec), cawan porselin, aluminium foil, alat press, oven (Isotemp 630 F), spatula, timbangan digital (Kern Als 220-4N), desikator, furnace (Eurotherm 2116), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM)- *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS), LCR HI Tester HIOKI 3532-50

### Cara kerja

#### Preparasi larutan

Preparasi dilakukan dengan melarutkan 2,3814 gram  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 4,1098 gram  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan 8,30053 gram agen

chelate  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  yang masing-masing di larutkan dalam larutan aquabides dengan menggunakan labu ukur 25 ml, sehingga dihasilkan larutan dengan konsentrasi masing-masing  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,7 M,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0,66 M, dan agen chelat  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  1,58 M. Preparasi larutan  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$  sebagai variasi *doping* Mn (mangan) dengan Melarutkan 1,102905; 1,22545; 1,347995; 1,47054; 1,593085 gram  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  yang masing-masing di larutkan dalam larutan aquabides dengan menggunakan labu ukur 25 ml, sehingga dihasilkan larutan dengan lima konsentrasi yang berbeda 0,18; 0,20; 0,22; 0,24 dan 0,26 M  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ . Preparasi larutan dilakukan pada suhu kamar dan dilakukan penggojogan ketika larutan sudah mencapai batas labu ukur hingga larutan homogen.

#### Sintesis Elektrolit Padat $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$

Proses sintesis elektrolit padat  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  dilakukan dengan melakukan pencampuran masing-masing 25 ml larutan  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,7 M,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0,66 M, agen Chelat  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  1,58 M dan  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$  dengan berbagai variasi konsentrasi sebagai *doping* Mn (mangan) 0,18; 0,20; 0,22; 0,24 dan 0,26 M di dalam gelas beker. Larutan yang sudah dicampurkan kemudian dilakukan pengadukan secara konstan dengan magnetic stirrer selama 2 jam, selanjutnya penguapan pada suhu  $80^\circ\text{C}$  secara konstan dengan magnetic stirrer sampai terbentuk gel. Gel yang terbentuk dikeringkan (*drying*) menggunakan oven pada suhu  $110^\circ\text{C}$  selama 12 Jam. Hasilnya berupa padatan kemudian dikalsinasi pada suhu  $800^\circ\text{C}$  selama 12 jam.

#### Karakterisasi Hasil Sintesis

Proses Karakterisasi dilakukan terhadap produk yang diperoleh. Karakterisasi hasil sintesis yang dilakukan meliputi uji konduktivitas, *X-ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM-EDS). Pengujian konduktivitas menggunakan LCR meter, proses pengujian dilakukan dengan

<http://ejurnal.binawakya.or.id/index.php/MBI>



menggunakan sampel dalam bentuk pelet, pembuatan sampel dalam bentuk pelet dilakukan dengan menggunakan alat press dengan tekanan 4500 Psi yang kemudian hasil pelet masing-masing diukur ketebalan dan luas penampang lintangnya dengan menggunakan LCR meter. Karakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk menentukan jenis mineral dan mengetahui kristalinitas material. Pengolahan data XRD dilakukan menggunakan *software origin 8*, kemudian dicocokkan dengan *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Konduktivitas elektrolit padat

Konduktivitas listrik adalah ukuran dari kemampuan suatu bahan untuk menghantarkan arus listrik. Jika suatu beda potensial listrik ditempatkan ujung-ujung sebuah konduktor maka muatannya akan bergerak atau berpindah menghasilkan arus listrik (Kartini dkk., 2000). Karakterisasi produk dengan uji konduktivitas bertujuan untuk mengetahui kemampuan padatan dalam menghantarkan arus listrik, semakin besar konduktansi yang dihasilkan dari pelet produk elektrolit padat maka semakin besar pula konduktivitas listrik yang dihasilkan.

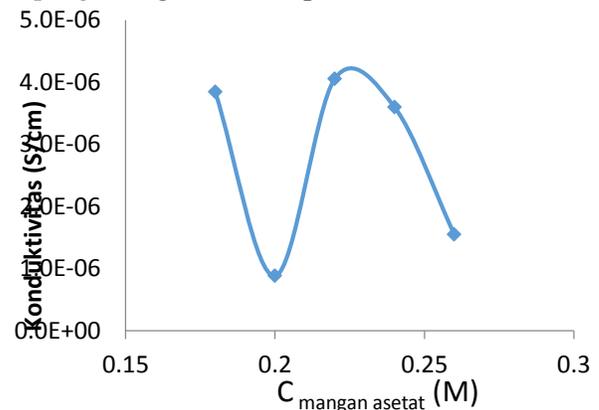
**Tabel 1** : Konduktivitas elektrolit padat

Sampel (M)	Konduktivitas (S/cm)
0,18	$3,848 \times 10^{-6}$
0,20	$8,82 \times 10^{-7}$
0,22	$4,057 \times 10^{-6}$
0,24	$3,6 \times 10^{-6}$
0,26	$1,55 \times 10^{-6}$

Hasil perhitungan dari tabel di atas menunjukkan nilai konduktivitas elektrolit padat dengan variasi konsentrasi *doping* mangan, konduktivitas tertinggi diperoleh oleh elektrolit padat dengan variasi 0,22 M sebesar  $4,057 \times 10^{-6}$  S/cm dan konduktivitas terendah ditunjukkan oleh elektrolit padat dengan konsentrasi *doping* mangan 0,20 M sebesar  $8,82 \times 10^{-7}$  S/cm. Kristalinitas dan ukuran kristal

cenderung semakin meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi *doping* mangan, penambahan konsentrasi *doping* mangan membuat konduktivitas listrik mengalami peningkatan namun mengalami penurunan kembali, hal ini menunjukkan bahwa meningkatnya kristalinitas dan ukuran kristal pada sampel dengan konsentrasi tertentu menyebabkan konduktivitas semakin menurun.

**Gambar 1.** Kurva pengaruh konsentrasi *doping* mangan terhadap konduktivitas.



Konsentrasi yang semakin tinggi dari *doping* mangan pada sampel menyebabkan ion-ion logam semakin banyak yang beredar dalam sistem, hal ini mempengaruhi mobilitas ionnya. Proses penghantaran arus listrik disebabkan karena adanya kecacatan dalam kristal sehingga ion dapat berpindah menuju kisi terdekat yang mengalami kekosongan oksigen dan susunan dari  $\text{Na}^+$ . Ion  $\text{Na}^+$  akan mengalami mobilitas dengan bergerak dari sistem spinelnya, tanpa terjadi perubahan struktur kristal sesuai dengan proses Interkalasi. Konduktivitas pada elektrolit padat  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  dihasilkan dari difusi ion  $\text{Na}^+$ .

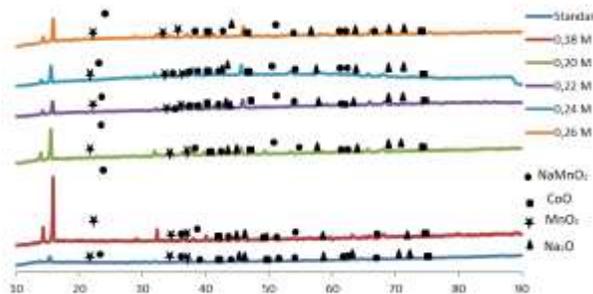
#### Karakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Karakteristik produk hasil sintesis dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) yang bertujuan untuk memprediksi jenis mineral yang terkandung dalam produk dan mengetahui kristalinitas padatan. Pengujian dilakukan pada  $2\theta$  10-90<sup>0</sup> dengan radiasi Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060$  A). Difraktogram yang diperoleh memberikan gambaran pola difraksi yang merupakan



puncak-puncak pada  $2\theta$  dengan intensitas tertentu, difraktogram XRD dari elektrolit padat kemudian dianalisis dan dicocokkan dengan menggunakan software JCPDS dengan tujuan untuk mengetahui prediksi jenis mineral yang terkandung dalam produk tersebut. Puncak-puncak yang muncul dalam difraktogram XRD dari padatan dengan variasi konsentrasi *doping* mangan dalam bentuk mangan asetat 0,18 – 0,26 M, memperlihatkan jenis mineral penyusun spinel elektrolit padat berupa  $\text{NaMnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , dan  $\text{MnO}_2$ .

**Gambar 2. Pola difraksi dan analisis karakter  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  dengan variasi konsentrasi Mn**



**Karakterisasi dengan Scanning Electron Energy dispersive X-Ray spectroscopy**

Variasi	Kandungan Unsur (% Massa)			
	Na	Co	Mn	O
0,18 M	17,27	37,83	22,17	22,73
0,20 M	14,77	47,05	15,70	22,48
0,26 M	21,76	21,84	33,22	23,18

**(SEM-EDS)**

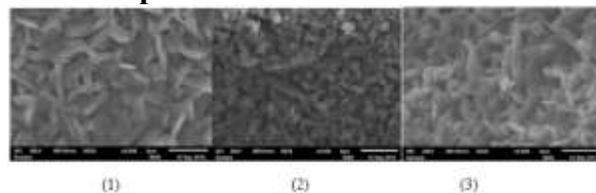
SEM-EDS dapat mengetahui bentuk dari sampel tersebut sehingga dapat mengetahui alasan dari besaran konduktivitas listrik yang dihasilkan. Morfologi permukaan yang dihasilkan melalui karakterisasi dengan menggunakan. Struktur dan bentuk yang lebih homogen serta ruang yang relatif lebih rapat memungkinkan untuk semakin mudahnya mobilitas ion  $\text{Na}^+$  dalam berdifusi sehingga dihasilkan konduktivitas listrik yang lebih besar, dikarenakan pada saat ion  $\text{Na}^+$  bergerak mengalami perpindahan dari katoda menuju

anoda, kerapatan struktur elektrolit padatnya akan mempengaruhi aliran ion  $\text{Na}^+$ , struktur yang tidak rapat akan mengalami hambatan dikarenakan terputus atau terganggunya aliran ion  $\text{Na}^+$  yang disebabkan oleh rongga pada struktur tersebut.

Pada ketiga sampel dihasilkan kesimpulan bahwa pada sampel (i) dihasilkan konduktivitas listrik yang lebih besar daripada sampel (ii) atau (iii), hal ini disebabkan pada sampel (i) struktur yang dihasilkan sudah berbentuk agregat yang lebih rapat daripada kedua sampel lainnya, sedangkan jika dibandingkan antara sampel (ii) dengan (iii) maka pada sampel (iii) lebih besar konduktivitas listrik yang dihasilkan daripada sampel (ii), hal ini disebabkan karena pada sampel (ii) masih berbentuk granular. Proses yang terjadi pada baterai natrium mengikuti prinsip reaksi redoks. Pada saat proses *charging* terjadi reaksi oksidasi pada katoda dan reduksi pada anoda, sedangkan proses sebaliknya terjadi pada saat proses *discharging*

**Gambar 2 Struktur morfologi permukaan elektrolit padat dengan konsentrasi *doping* mangan (1) 0,18 M (2) 0,20 M (3) 0,26 M**

**Tabel 2. Komposisi unsur penyusun elektrolit padat**



Penentuan nilai  $x$  pada *doping* mangan terhadap padatan  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  digunakan rumus sebagai berikut :

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

Hasil yang didapat melalui perhitungan dengan persamaan di atas untuk sampel dengan konsentrasi *doping* mangan 0,18 M sebesar 0,39; untuk sampel dengan konsentrasi *doping* mangan 0,20 M sebesar 0,26; dan untuk sampel dengan konsentrasi *doping* mangan 0,26 M sebesar 0,62 sehingga formula spinel untuk sampel 0,18 M, 0,20 M, dan 0,26 M berturut



turut adalah  $\text{NaCo}_{0,61}\text{Mn}_{0,39}\text{O}_2$ ,  $\text{NaCo}_{0,74}\text{Mn}_{0,26}\text{O}_2$ , dan  $\text{NaCo}_{0,38}\text{Mn}_{0,62}\text{O}_2$ .

## PENUTUP

### Kesimpulan

1. Elektrolit padat  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  hasil sintesis tersusun atas mineral yang terdiri dari  $\text{NaMnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  dan  $\text{MnO}_2$
2. Penambahan *doping* Mn dengan variasi 0,18; 0,20; 0,22; 0,24 dan 0,26 M memberikan konduktivitas listrik masing-masing sebesar  $3,848 \times 10^{-6}$ ;  $8,82 \times 10^{-7}$ ;  $4,057 \times 10^{-6}$ ;  $3,6 \times 10^{-6}$ ;  $1,55 \times 10^{-6}$  S/cm. Variasi konsentrasi dengan penambahan *doping* mangan 0,22 M menghasilkan konduktivitas tertinggi sebesar  $4,057 \times 10^{-6}$  S/cm, formula spinel yang diperoleh adalah  $\text{NaCo}_{0,61}\text{Mn}_{0,39}\text{O}_2$ .

### Saran

Unuk memperoleh daya hantar dan struktur yang optimum perlu dilakukan variasi kalsinasi

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Y. Wang, S. Song, C. Xu, N. Hu, J. Molenda, and L. Lu, "Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery—A short review," *Nano Mater. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 91–100, 2019.
- [2] W. Zhao, J. Yi, P. He, and H. Zhou, "Solid - State Electrolytes for Lithium - Ion Batteries : Fundamentals , Challenges and Perspectives," *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 2, pp. 574–605, 2019.
- [3] L. Suyati, O. A. Widayanti, M. Qushoyyi, A. Darmawan, and R. Nuryanto, "Synthesis and characterization of  $\text{NaCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  solid electrolyte using sol-gel method: The effect of milling speed variations," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 349, no. 1, 2018.
- [4] D. Baster, W. Zajac, Ł. Kondracki, F. Hartman, and J. Molenda, "Improvement of electrochemical performance of  $\text{Na}_{0.7}\text{Co}_1 - \text{YMnyO}_2$  - cathode material for rechargeable sodium-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 288, pp. 213–218,

2016.

- [5] Z. Liang and Y. Zhao, "Preparation and electrochemical study of Mn-doped  $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  cathode material for lithium ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 94, pp. 374–380, 2013.
- [6] W. Zhu *et al.*, "Comparative studies of the phase evolution in M-doped  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (M = Co, Al, Cu and Mg) by in-situ X-ray diffraction," *J. Power Sources*, vol. 264, pp. 290–298, 2014.
- [7] L. Suyati, R. Nuryanto, and R. Anggrayni, "Pembuatan dan Karakterisasi Elektrolit Padat  $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4 : (\text{I})$ ," *J. Kim. Sains dan Apl.*, vol. 13, no. 1, p. 1, 2010.
- [8] A. Bhide and K. Hariharan, "Ionic transport studies on (PEO)<sub>6</sub>:NaPO<sub>3</sub> polymer electrolyte plasticized with PEG400," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 10, pp. 4253–4270, 2007.



HALAMAN INI SENGAJA DIKOSONGKAN