

Pengaruh Suhu Kalsinasi terhadap Konduktivitas dan Kristalinitas Elektrolit Padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$

Medina Indriati ^a, Rahmad Nuryanto ^{a*}, Linda Suyati ^a

^a Physical Chemistry Laboratory, 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,
sol-gel method,
calcination,
conductivity,
crystallinity

Kata Kunci:
Elektrolit padat,
metode sol-gel,
kalsinasi,
konduktivitas,
kristalinitas

Abstract

Pembuatan elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ melalui metode sol-gel dengan variasi suhu kalsinasi telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan suhu kalsinasi optimum dalam pembuatan elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dan mengkarakterisasi elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ menggunakan FTIR dan XRD. Elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dibuat dengan mencampurkan larutan natrium asetat, mangan asetat, magnesium asetat, dan asam sitrat, kemudian dilakukan pengadukan, penguapan pada suhu 80°C, pengeringan gel pada suhu 180°C, dan kalsinasi pada berbagai variasi suhu, yaitu 700°, 750°, 800°, 850° dan 900°C. Uji konduktivitas elektrolit padat dilakukan melalui pengukuran tahanan menggunakan multimeter, kemudian elektrolit padat dengan nilai konduktivitas tertinggi dan terendah dikarakterisasi menggunakan FTIR untuk menentukan interaksi antar atom-atom dan XRD untuk menentukan kristalinitasnya. Data konduktivitas menunjukkan bahwa suhu 800°C adalah suhu kalsinasi yang optimum, sedangkan data FTIR dan XRD menunjukkan bahwa elektrolit padat yang terbentuk adalah padatan kristal $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$. Kristalinitas sampel yang dikalsinasi pada 900°C lebih tinggi daripada sampel yang dikalsinasi 800°C.

Abstrak

Telah dilakukan pembuatan elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ melalui metode sol-gel dengan variasi suhu kalsinasi. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan suhu kalsinasi optimum dalam pembuatan elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dan karakterisasi elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ menggunakan FTIR dan XRD. Elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dibuat dengan mencampurkan larutan natrium asetat, mangan asetat, magnesium asetat, dan asam sitrat, kemudian dilakukan pengadukan, penguapan pada suhu 80°C, pengeringan gel pada suhu 180°C, dan kalsinasi pada berbagai variasi suhu, yaitu 700, 750, 800, 850, dan 900°C. Uji konduktivitas elektrolit padat dilakukan melalui pengukuran tahanan menggunakan multimeter, kemudian elektrolit padat dengan nilai konduktivitas tertinggi dan terendah dikarakterisasi menggunakan FTIR untuk menentukan interaksi antar atom-atom dalam elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dan XRD untuk menentukan kristalinitas elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$. Data konduktivitas menunjukkan bahwa suhu 800°C merupakan suhu kalsinasi yang optimum, sedangkan data FTIR dan XRD menunjukkan bahwa elektrolit padat yang terbentuk adalah padatan kristal $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dan kristalinitas sampel 900°C lebih tinggi dari sampel 800°C.

1. Pendahuluan

Baterai merupakan sel elektrokimia yang mengkonversi energi kimia menjadi energi listrik. Sel elektrokimia ini mengandung dua komponen utama, yaitu elektroda dan elektrolit. Kinerja elektrokimia baterai sangat bergantung pada elektroda dan elektrolit yang digunakan. Elektroda yang terdiri dari katoda dan anoda menentukan besarnya tegangan yang dihasilkan suatu baterai, sedangkan elektrolit menentukan daya simpan (kapasitas) dan umur pakai (*lifetime*) baterai. Penggantian penggunaan elektrolit cair ke elektrolit padat dapat meningkatkan kualitas baterai, karena elektrolit padat lebih stabil, bebas bahaya kebocoran, dan tidak mudah terbakar [1].

Penelitian di bidang elektrolit padat telah banyak dikembangkan, khususnya untuk baterai lithium-ion. Salah satu metode pembuatan elektrolit padat yang sederhana dan memberikan banyak keuntungan adalah metode sol-gel. Keuntungan dari metode sol-gel, antara lain: temperatur proses rendah, material yang terbentuk akan memiliki tekstur dan komposisi yang baik, serta homogenitas dan kemurnian yang tinggi [2].

Pembuatan elektrolit padat LiMn_2O_4 melalui metode sol-gel dengan variasi suhu kalsinasi (300, 600, 650, 700, 750, 800, 850, dan 900°C) telah dilakukan oleh Molenda *dkk.* [3]. Hasil dari penelitian Molenda *dkk.* [3] adalah elektrolit padat LiMn_2O_4 yang dikalsinasi pada suhu 800°C memiliki nilai konduktivitas dan kristalinitas tertinggi. Proses kalsinasi pada pembuatan elektrolit padat sangat berperan dalam pembentukan struktur elektrolit padat. Kestabilan struktur elektrolit padat mempengaruhi kinerja elektrokimia elektrolit padat. Penambahan *doping* telah digunakan secara luas untuk meningkatkan kinerja elektrokimia pada elektrolit padat karena *doping* tersebut mampu menstabilkan struktur elektrolit padat [4]. Pembuatan elektrolit padat dengan penambahan *doping* telah dilakukan oleh Suryakala *dkk.* [5]. Elektrolit padat $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dibuat melalui metode sol-gel dengan menyisipkan logam Mg sebagai *doping* pada padatan LiMn_2O_4 .

Elektrolit padat yang mengandung logam Li dapat diganti dengan logam lain yang hampir sama sifat-sifatnya, yaitu logam yang satu golongan dengan logam Li, seperti logam Na yang juga bersifat konduktor. Elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ yang dibuat menggunakan logam Na dan disisipkan logam Mg sebagai *doping* melalui metode sol-gel dengan variasi konsentrasi Na.

Penelitian yang dilakukan kali ini adalah pembuatan elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ melalui metode sol-gel dengan variasi suhu kalsinasi, yaitu suhu 700, 750, 800, 850, dan 900°C. Suhu kalsinasi berpengaruh terhadap kristalinitas elektrolit padat. Menurut He *dkk.* [6], kristalinitas meningkat seiring dengan meningkatnya suhu kalsinasi. Salah satu faktor yang mempengaruhi nilai konduktivitas suatu elektrolit padat adalah kristalinitas. Memiliki nilai konduktivitas yang tinggi merupakan salah satu syarat elektrolit padat

dapat digunakan dalam sebuah baterai. Melalui penelitian ini, diharapkan akan diperoleh elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dengan konduktivitas dan kristalinitas tinggi.

Nilai konduktivitas elektrolit padat dapat ditentukan melalui uji konduktivitas dengan pengukuran tahanan listrik elektrolit padat menggunakan multimeter. Elektrolit padat dengan nilai konduktivitas tertinggi dan terendah dapat ditentukan karakternya melalui karakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) untuk menentukan interaksi antar atom-atom dalam elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk menentukan kristalinitas elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$.

2. Metode Penelitian

Pembuatan Larutan Na-Asetat, Mn-Asetat, Mg-Asetat dan Asam Sitrat

Padatan $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dan $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, masing-masing dilarutkan dalam akuabides sehingga berturut-turut dihasilkan larutan Na-asetat 0,1 M, Mn-asetat 0,3 M, Mg-asetat 0,3 M, dan asam sitrat 0,3 M.

Pembuatan Elektrolit Padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$

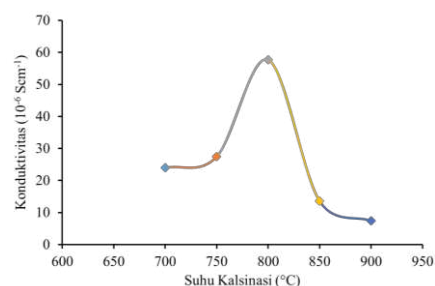
Pembuatan elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dilakukan dengan pencampuran Na-asetat 0,1 M, Mn-asetat 0,3 M, Mg-asetat 0,3 M, dan asam sitrat 0,3 M, kemudian dilakukan pengadukan konstan selama ± 6 jam, penguapan pada suhu 80°C, pengeringan (*drying gel*) pada suhu 180°C selama ± 12 jam, lalu dikalsinasi pada berbagai variasi suhu, yaitu suhu 700, 750, 800, 850, dan 900°C selama ± 6 jam.

Analisis Hasil

Hasil yang diperoleh (elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$) diuji konduktivitasnya dan padatan kristal dengan nilai konduktivitas tertinggi dan terendah dikarakterisasi menggunakan FTIR dan XRD.

3. Hasil Dan Pembahasan

Elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ yang diperoleh diukur menggunakan multimeter untuk mengetahui nilai tahanan listrik elektrolit padat, sehingga nilai konduktivitas elektrolit padat dapat diketahui. Hasil uji konduktivitas elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dan hubungannya dengan variasi suhu kalsinasi ditunjukkan pada gambar 1.

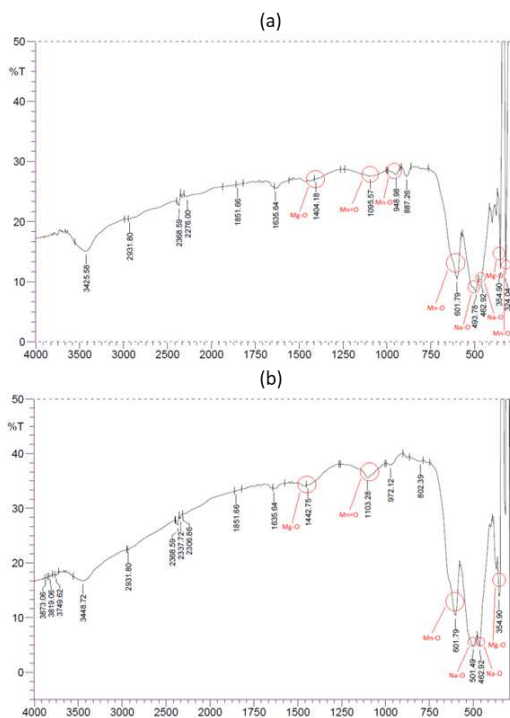


Gambar 1. Grafik hubungan antara variasi suhu kalsinasi dengan konduktivitas

Grafik pada gambar 1 menunjukkan bahwa elektrolit padat yang dikalsinasi pada suhu 800°C memiliki nilai konduktivitas tertinggi yaitu $57,7027 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$, sedangkan elektrolit padat yang dikalsinasi pada suhu 900°C memiliki nilai konduktivitas terendah yaitu $7,4080 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$. Konduktivitas pada elektrolit padat disebabkan oleh adanya migrasi ion yang mekanismenya melalui kecacatan dalam kristal (cacat Schottky atau cacat Frenkel). Ion yang bergerak bebas dan berperan dalam migrasi ion pada elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ adalah ion Na^+ .

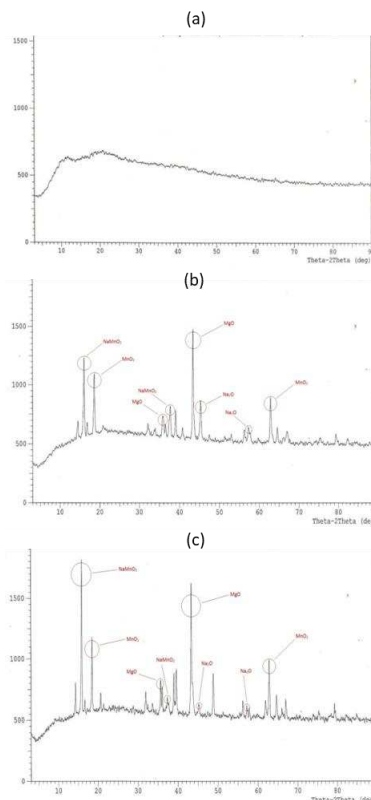
Elektrolit padat yang mengandung ion alkali dalam bentuk alkali oksida M_2O ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) sangat bersifat volatile (mudah menguap) ketika dipanaskan pada suhu $\geq 900^\circ\text{C}$ [7]. Selain itu, natrium (Na) memiliki titik didih sebesar $881,4^\circ\text{C}$. Berdasarkan kedua pernyataan tersebut, sampel yang dikalsinasi pada suhu 900°C memiliki nilai konduktivitas terendah dikarenakan adanya Na yang menguap atau hilang, sehingga ion Na^+ yang bermigrasi dalam elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ hanya sedikit.

Elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dengan nilai konduktivitas tertinggi (sampel 800°C) dan terendah (sampel 900°C) dikarakterisasi menggunakan FTIR dan XRD. Spektra FTIR untuk kedua sampel ditunjukkan pada gambar 2.



Gambar 2. Spektra FTIR (a) sampel 800°C dan (b) sampel 900°C

Adanya ikatan antara Na-O, Mn-O, Mn=O, dan Mg-O pada spektra FTIR menunjukkan bahwa produk elektrolit padat yang terbentuk adalah $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$. Karakterisasi menggunakan XRD dilakukan pada tiga sampel yaitu sampel sebelum dikalsinasi, sampel yang dikalsinasi pada suhu 800°C , dan sampel yang dikalsinasi pada suhu 900°C . Gambar 3 merupakan difraktogram XRD untuk ketiga sampel.



Gambar 3. Difraktogram XRD (a) sampel sebelum dikalsinasi, (b) sampel 800°C , dan (c) sampel 900°C

Berdasarkan gambar 3 dapat dilihat bahwa sampel sebelum dikalsinasi merupakan padatan amorf, sedangkan sampel setelah dikalsinasi merupakan padatan kristal. Data yang didapatkan dari pengujian XRD adalah 2θ (sudut difraksi) dan FWHM (*Full Width Half Maximum* atau analisis lebar setengah puncak). Sudut difraksi atau 2θ yang diperoleh pada sampel 800 dan 900°C tidak jauh berbeda dan sesuai dengan data JCPDS.

Analisis FWHM digunakan untuk menghitung ukuran kristal melalui persamaan Scherrer, yaitu:

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

Berdasarkan persamaan Scherrer, ukuran kristal dan nilai FWHM berbanding terbalik, jika nilai FWHM semakin kecil maka ukuran kristal semakin besar, dan sebaliknya. Pengaruh suhu kalsinasi terhadap ukuran kristal adalah semakin tinggi suhu maka semakin besar pula ukuran kristal yang terbentuk. Hal ini dibuktikan dengan nilai FWHM sampel 900°C lebih kecil dari sampel 800°C , sehingga ukuran kristal sampel 900°C lebih besar dari sampel 800°C . Bila ukuran kristal semakin besar maka mobilitas ion semakin menurun dan mengakibatkan konduktivitas rendah.

Selain itu, suhu kalsinasi juga berpengaruh terhadap kristalinitas padatan kristal. Kristalinitas merupakan tingkat keteraturan susunan atom-atom/ion-ion yang menyusun padatan kristal. Puncak difraksi yang tinggi dan tajam menunjukkan kristalinitas tinggi. Puncak difraksi sampel 900°C lebih tinggi dan tajam dibandingkan sampel 800°C , sehingga

kristalinitas sampel 900°C lebih tinggi dibandingkan sampel 800°C. Berdasarkan hal tersebut dapat dinyatakan bahwa kristalinitas meningkat seiring dengan meningkatnya suhu kalsinasi.

4. Kesimpulan

Suhu 800°C merupakan suhu kalsinasi optimum dalam pembuatan elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$, sedangkan suhu 900°C merupakan suhu kalsinasi yang tidak optimum dalam pembuatan elektrolit padat $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$. Karakterisasi menggunakan FTIR dan XRD menunjukkan bahwa elektrolit padat yang terbentuk adalah padatan kristal $\text{NaMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ dan kristalinitas elektrolit padat yang dikalsinasi pada suhu 900°C lebih tinggi dibandingkan elektrolit padat yang dikalsinasi pada suhu 800°C.

5. Daftar Pustaka

- [1] Tsutomu Minami, Solid state ionics for batteries, Springer Science & Business Media, 2006.
- [2] Z Ecsedi, Synthesis of tailored porosity materials using the sol-gel method, *Chem Bull "POLITEHNICA" Univ (Timișoara)*, 52, (2007) 14-17
- [3] M. Molenda, R. Dziembaj, E. Podstawka, L. M. Proniewicz, Changes in local structure of lithium manganese spinels (Li:Mn=1:2) characterised by XRD, DSC, TGA, IR, and Raman spectroscopy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, 10, (2005) 1761-1768
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpics.2005.09.001>
- [4] Li Wang, Jishi Zhao, Shaohua Guo, Xiangming He, Changyin Jiang, Chunrong Wan, Investigation of SnO_2 -modified LiMn_2O_4 composite as cathode material for lithium-ion batteries, *Int. J. Electrochem. Sci*, 5, (2010) 1113-1126
- [5] K Suryakala, G Paruthimal Kalaigann, T Vasudevan, Synthesis and electrochemical improvement of nanocrystalline $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ powder using sol-gel method, *Int J Electchem Sci*, 1, (2006) 372-378
- [6] Xiangming He, Li Wang, Weihua Pu, Guoyun Zhang, Changyin Jiang, Chunrong Wan, Synthesis of Spinel LiMn_2O_4 for Li-Ion Batteries via Sol-gel Process, *Int. J. Electrochem. Soc*, 1, (2006) 12-16
- [7] Martin Winter, Jürgen Otto Besenhard, Lithiated carbons, in: Handbook of battery materials, 1999, pp. 383-418.