

Review Jurnal : Sintesis dan Karakterisasi nanopartikel α -MnO₂ untuk Aplikasi superkapasitor

Review Journal : Synthesis and Characterization of α -MnO₂ nanoparticles for Supercapacitor application

Annisa Aulia^{a*}

^a*Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Analitika Data, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia*

**Corresponding author, email: annisaaulia.18012@mhs.its.ac.id*

Abstrak. Penelitian ini bertujuan untuk mengulas artikel tentang nanopartikel oksida mangan (α -MnO₂). Nanopartikel mangan oksida (α -MnO₂) sangat dikenal karena kegunaannya terhadap pengembangan aplikasi superkapasitor. Dalam penelitian ini, nanopartikel α -MnO₂ disintesis oleh metode pengendapan kimia sederhana dan berbiaya rendah serta nanopartikel α -MnO₂ yang diperoleh dianil pada 500 C. Struktur dan morfologi nanopartikel hasil sintesis dikarakterisasi XRD dan teknik SEM. Perilaku fungsional dan elektrokimia dari nanopartikel oksida mangan diselidiki dengan FTIR dan teknik voltametri siklik. Spektrum XRD menunjukkan bahwa nanopartikel α -MnO₂ hasil sintesis berstruktur tetragonal dan berukuran kristal nanopartikel dihitung sebagai 41,49 nm menggunakan rumus Scherrer. Ikatan Mn-O teramati pada 534 cm⁻¹ dan 575 cm⁻¹ melalui teknik FTIR. Karakterisasi CV menunjukkan nanopartikel α -MnO₂ memiliki perilaku kapasitif yang baik, yang memprediksi aplikasi potensial dalam penyimpanan energi.

Kata kunci : *Oksida mangan, Kapasitansi elektrokimia*

Abstract. This study aims to review articles about the manganese oxide (α -MnO₂) nanoparticles. The manganese oxide (α -MnO₂) nanoparticles are highly recognized for their utility toward the development of supercapacitor applications. In the present study, α -MnO₂ nanoparticles were synthesized by simple and low cost chemical precipitation method and the obtained α -MnO₂ nanoparticles are annealed at 500 C. The structure and morphology of the synthesized nanoparticles were characterized through XRD and SEM techniques. The functional and electrochemical behavior of the manganese oxide nanoparticles were investigated by FTIR and cyclic voltammetry techniques. XRD spectrum shows that the synthesized α -MnO₂ nanoparticles are in tetragonal structure and the crystalline size of the nanoparticles was calculated as 41.49 nm using Scherrer formula. The Mn-O bond is observed at 534 cm⁻¹ and 575 cm⁻¹ through FTIR technique. The CV characterization shows the α -MnO₂ nanoparticles to have a good capacitive behavior, which predicts the potential application in energy storage

Keywords : *Manganese oxide, Electrochemical capacitance*

1. Pendahuluan

Perangkat penyimpanan energi elektrokimia mulai menjadi bagian penting dari manusia. Karena energi yang bersih dan terbarukan, siklus hidup yang panjang dengan harga yang pantas. Kapasitor elektrokimia

(juga disebut superkapasitor) memiliki berbagai perangkat penyimpanan energi karena kepadatan daya yang tinggi, siklus per-petuation yang panjang, berbiaya rendah, dan ramah lingkungan. Kapasitor

elektrokimia memiliki kepadatan energi yang relatif rendah daripada baterai Li-ion tetapi kepadatan daya tinggi [1-3]. Superkapasitor ditentukan dalam dua kategori dengan sistem penyimpanan muatannya, yaitu kapasitor lapis ganda listrik (EDLC) dan kapasitor pseudo. Kapasitor lapis ganda listrik (adsorpsi / desorpsi ion cepat pada bahan karbon luas permukaan tinggi) menunjukkan kapasitansi spesifik yang lebih rendah daripada kapasitor pseudokapasitor (reaksi oksidasi permukaan cepat dari oksida logam) [4,5]. Di antara semua TMO (Oksida logam Transisi), α - MnO_2 adalah salah satu bahan yang paling menarik dan disukai untuk kapasitor katalitik, magnet dan elektrokimia karena biayanya yang rendah, berlimpah alami di bumi, tidak beracun, jangkauan potensial yang luas dan kompatibilitas lingkungan [6,7]. Kinerja elektrokimia dari α - MnO_2 berdasarkan ukuran kristal, sifat fisik, struktur kristal dan karakteristik morfologi [8,9]. Nilai teoritis dari kapasitansi spesifik untuk aplikasi penyimpanan energi dari nanopartikel oksida manusia adalah 1370 F g^{-1} [10]. Dalam pekerjaan ini, kinerja elektrokimia dari nanopartikel manganeseoksida disintesis dengan teknik presipitasi kimia. Struktur diuji dengan XRD dan SEM, uji elektrokimia menunjukkan kinerja yang baik sebagai elektroda superkapasitor.

2. Prosedur Eksperimental

Semua bahan kimia yang digunakan dalam pekerjaan ini adalah kelas analitik (merck), dan digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut. Oksida mangan dibuat dengan metode presipitasi kimia. Sintesis reaksi reduksi-oksidasi (redoks) α - MnO_2 . Klorida mangan adalah prekursor oksidasi dan KMnO_4 adalah bahan pereduksi untuk sintesis mangan oksida. Singkatnya, $2,96 \text{ g MnCl}_2$ dan $1,85 \text{ g KMnO}_4$ telah dicampurkan dengan potas-sium permanganate (KMnO_4)

dalam 100 ml aquades masing-masing. Secara kontinyu larutan KMnO_4 ditambahkan tetes demi tetes ke dalam campuran MnCl_2 di bawah peningkatan terus menerus pada suhu kamar selama 15 jam . Larutan resultan berwarna coklat tua diendapkan dan diawetkan beberapa kali menggunakan akuades dan dikeringkan pada suhu 80° C selama 8 jam dan dianil dengan suhu 500° C selama 6 jam . Bubuk warna hitam cerah yang dihasilkan dilakukan untuk karakterisasi lebih lanjut.

3. Hasil dan pembahasan

Nanopartikel oksida mangan preparat dikarakterisasi secara struktural dan morfologi dianalisis dengan XRD dan SEM, gugus fungsi dilakukan dengan teknik FT-IR. Kapasitansi spesifik sampel oksida mangan dikarakterisasi dengan voltametri siklik.

3.1 Difraksi sinar-X

Pola difraksi sinar-X dari sintesis- MnO_2 nanopartikel. Puncak menonjol bidang yang sesuai 110 , 200 , 310 , 101 dan 121 terletak di 12.62° , 17.96° , 28.57° , 32.89° dan 37.42° dipastikan menjadi partikel yang disiapkan adalah α - MnO_2 dengan struktur tetragonal (kartu JCPDS no 72-1982). Sedangkan 330 , 420 , 411 , 600 , 260 dan 002 lainnya yang terletak pada 38.19 , 41.84 , 49.45 , 55.12 , 59.99 dan 65.66 puncak dominan juga merupakan puncak konformasi dari partikel nano- MnO_2 prepared. Rata-rata crystallite size dihitung menjadi $41,49 \text{ nm}$ menggunakan relasi Debye-scherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Di sini, k adalah konstanta scherrer (0.89), k adalah panjang gelombang (0.1546 nm) dari difraksi sinar-X, dengan setengah maximum (FWHM) dan ini sudut Bragg. Konstanta

dan volume sel nanopartikel α -MnO₂ masing-masing adalah $a = 9,821$, $b = 9,821$, $c = 2,84$ dan $V = 273,92$. Karakterisasi difraksi sinar-X menegaskan kristalinitas sumur dari partikel nano-MnO₂ yang diperoleh.

3.2 SEM

Morfologi eksternal sampel diusulkan oleh SEM. Morfologi partikel nanopartikel MnO₂ dengan perbesaran yang berbeda. Partikel nano yang telah disiapkan diaglomerasi menjadi bola karena dimensi eksternal yang kecil dan energi permukaan yang tinggi.

3.3 FTIR

Spektrum Fourier Transmission Inframerah (FT-IR) dari nanopartikel α -MnO₂. Biasanya, pita serapan oksida logam berada di bawah 1000 cm⁻¹ yang menghasilkan getaran antar atom. Puncak tajam serapan 524 cm⁻¹, 584 cm⁻¹ dan 675 cm⁻¹ disebabkan oleh mode getaran ikatan Mn-O. Puncak 1392 cm⁻¹ milik O₂bending. Puncak lebar 1634 cm⁻¹ dan 3430 cm⁻¹ sesuai dengan getaran peregangan dan peregangan air.

3.4 Kinerja elektrokimia

Perilaku elektrokimia dari partikel nano-MnO₂ ditentukan dengan menggunakan voltametri siklik (CV). Profil CV komposit elektroda α -MnO₂ dengan berbagai kecepatan pindai pada 10, 20, 30 dan 50 mVs⁻¹ dan jendela potensial elektrokimia dicirikan pada 2 hingga + 2 V. Bentuk persegi panjang yang ideal dalam kurva CV diamati pada 10 mVs⁻¹. Perubahan kurva CV untuk nanopartikel disiapkan untuk dikonfirmasi dengan kinerja sifat pseudokapasitif. Di sini, tiga konfigurasi elektroda digunakan untuk

untuk sampel, α -MnO₂ sebagai elektroda kerja, anAg / AgCl sebagai elektroda referensi dan kabel platina bertindak sebagai elektroda counter yang diambil dalam 0,2 M tetra butil amonium perklorat. Kapasitansi spesifik dari elektroda α -MnO₂ yang akan dihitung oleh hubungan :

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta Vm}$$

Di mana 'C' adalah kapasitansi spesifik, 'Dt' adalah waktu pelepasan, 'I' adalah arus, 'DV' adalah jendela sapuan, dan 'm' adalah massa bahan elektroda [16]. Nilai kapasitansi spesifik material dengan kecepatan pindai berbeda pada 10, 20, 30 dan 50 mVs⁻¹ nilai yang sesuai masing-masing adalah 901, 379, 220 dan 96F / g. 5 menunjukkan peningkatan laju pemindaian dengan penurunan nilai kapasitansi tertentu. Dari studi tersebut, diamati bahwa kapasitansi spesifik tertinggi diperoleh dari laju pemindaian rendah, yang menunjukkan difusi ion di permukaan dalam dan luar elektroda pada laju pemindaian rendah, dan difusi ion terjadi di luar permukaan hanya pada tingkat pemindaian yang tinggi [17,18].

KESIMPULAN

Nanopartikel α -MnO₂ dibuat dengan metode pengendapan kimia yang dianil pada suhu 550 ° C. Pembentukan α -MnO₂ dikonfirmasi oleh studi XRD dan ukuran kristal rata-rata partikel adalah 41,49 nm. Citra SEM dari bahan yang telah disiapkan akan diaglomerasi menjadi bentuk bulat. Spektrum FT-IR mengkonfirmasi ikatan getaran Mn-O yang muncul pada partikel nano-MnO₂. Kinerja elektrokimia dari elektroda berbasis α -MnO₂ menunjukkan kapasitansi spesifik tinggi 901F / g pada kecepatan pindai rendah. Jadi, prepared α -MnO₂ menunjukkan kinerja elektrokimia yang sangat baik sebagai elektroda kerja pada kecepatan pindai 10 Mv.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] P. Forouzandeh, V. Kumaravel, S.C. Pillai, Electrode materials for supercapacitors: A review of recent advances, *Catalysts*. 10 (9) (2020) 969.
- [2] M.K. Devaraju, M. Sathish, I. Homma, Advanced energy devices: Lithium ion battery and high energy capacitor, in: *Handbook of Sustainable Engineering*, Springer, Netherlands, 2013, pp. 1149–1173.
- [3] A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, G. Amatucci, A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications, *J. Power Sources* 115 (1) (2003) 171–178.
- [4] Y. Wang, Y. Song, Y. Xia, Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (21) (2016) 5925–5950.
- [5] S.T. Senthilkumar, R.K. Selvan, Y.S. Lee, J.S. Melo, Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte, *J. Mater. Chem. A* 1 (4) (2013) 1086–1095.
- [6] D.A. Tompsett, S.C. Parker, M.S. Islam, Surface properties of α -MnO₂: Relevance to catalytic and supercapacitor behaviour, *J. Mater. Chem. A* 2 (37) (2014) 15509–15518.
- [7] H.-E. Wang, D. Qian, Synthesis and electrochemical properties of α -MnO₂ microspheres, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2-3) (2008) 399–403.
- [8] X. Wang, Y. Li, Selected-control hydrothermal synthesis of α - and β -MnO₂ single crystal nanowires, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (12) (2002) 2880–2881.
- [9] S. Rong, P. Zhang, F. Liu, Y. Yang, Engineering crystal facet of α -MnO₂ nanowire for highly efficient catalytic oxidation of carcinogenic airborne formaldehyde, *ACS Catal.* 8 (4) (2018) 3435–3446.
- [10] Y. Hu, Y. Wu, J. Wang, Manganese-oxide-based electrode materials for energy storage applications: How close are we to the theoretical capacitance?, *Adv. Mater.* 30 (47) (2018) 1802569.
- [11] Y. Li, H. Xie, J. Wang, L. Chen, Preparation and electrochemical performances of α -MnO₂ nanorod for supercapacitor, *Mater. Lett.* 65 (2) (2011) 403–405.
- [12] Shankar, V. Uma, D. Govindarajan, P. Christuraj, M. Joseph Salethraj, F. Joy Johanson, and M. Dinesh Raja. Enhanced the electrochemical properties of Ni doped V₂O₅ as a electrode material for supercapacitor applications. *Materials Today: Proceedings* (2020).
- [13] Wang, Hong-En, Hua Cheng, Chaoping Liu, Xue Chen, Qinglai Jiang, Zhouguang Lu, Yang Yang Li et al. Facile synthesis TiO₂ nanospheres for applications. *Journal of Power Sources* 196 (15) (2011): 6394–6399.
- [14] Y. Li, Z. Xia, Q. Gong, X. Liu, Y. Yang, C. Chen, C. Qian, Green synthesis of free standing supercapacitors, *Nanomaterials* 10 (8) (2020) 1546.

- [15] H. Visser, C.E. Dubé, W.H. Armstrong, K. Sauer, V.K. Yachandra, FTIR spectra and normal-mode analysis of a tetranuclear manganese adamantane-like complex in two electrochemically prepared oxidation states: relevance to the oxygen-evolving complex of photosystem II, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (37) (2002) 11008–11017.
- [16] S. Suthakaran, S. Dhanapandian, N. Krishnakumar, N. Ponpandian, P. Dhamodharan, M. Anandan, Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of Zr doped SnO₂ nanoparticles with photocatalytic and supercapacitor applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 111 (2020) 104982, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.104982>.
- [17] Y. Xie, H. Du, Electrochemical capacitance of a carbon quantum dots– polypyrrole/titania nanotube hybrid, *RSC Adv.* 5 (109) (2015) 89689–89697.
- [18] Saranya, S., S. Dhanapandian, Sankaranarayanan Nagarajan, S. Suthakaran, and N. Krishnakumar. Hydrothermal synthesis and characterization of nanostructured nickel diselenide (NiSe₂) from the decomposition of nickel acetate tetrahydrate (Ni (CH₃COO) ₂ · 4H₂O). *Materials Letters* 277 (2020): 128398.
- [19] Sankar, S., Akbar I. Inamdar, Hyunsik Im, Sejoon Lee, and Deuk Young Kim. Template-free rapid sonochemical synthesis of spherical α-MnO₂ nanoparticles for high-energy supercapacitor electrode. *Ceramics International* 44, no. 14 (2018): 17514–17521.
- [20] M. Sindhuja, S. Padmapriya, V. Sudha, S. Harinipriya, Phase specific α-MnO₂ synthesis by microbial fuel cell for supercapacitor applications with simultaneous power generation, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (11) (2019) 5389–5398.
- [21] C. Wang, F. Li, Y. Wang, H. Qu, X. Yi, Y. Lu, Y. Qiu, Z. Zou, B. Yu, Y. Luo, Facile synthesis of nanographene sheet hybrid α-MnO₂ nanotube and nanoparticle as high performance electrode materials for supercapacitor, *J. Alloy. Compd.* 634 (2015) 12–18.
- [22] M. Huang, F. Li, F. Dong, Y.X. Zhang, L.L. Zhang, MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 21380–21423.