

# PENGARUH ADITIF PADA SINTESIS NANOPARTIKEL $Mn_2O_3$ MELALUI PROSES SOL-GEL

Sherly Kasuma Warda Ningsih

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan IPA  
Universitas Negeri Padang

**ABSTRACT:** Preparation of manganese oxide by sol-gel process has been studied. Manganese nitrate and isopropanol were used as precursor and solvent, respectively. The addition of various additives that used in this research were diethanolamine (DEA), ethylene diamine and ethylene glycol. The powders were formed by drying in the temperature of 110-110 °C and after heating at 500 °C for (1) one hour. The products were obtained black powders. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The XRD patterns showed  $Mn_2O_3$  forms were produced generally. Crystallite sizes of  $Mn_2O_3$  were obtained in the range 54-82 nm. SEM micrograph clearly showed that powder had a bulk surface and hollow with hollow size is 0.1-1.9  $\mu m$  approximately.

**Key words:**  $Mn_2O_3$ , nanoparticle, sol-gel process, bulk, hollow

## PENDAHULUAN

Sintesis nanopartikel material oksida mangan merupakan kajian yang sangat berkembang saat ini, hal ini disebabkan karena memiliki aplikasi yang bervariasi (Apte *et al.*, 2006). Mangan oksida merupakan salah satu material dari golongan transisi yang banyak diteliti. Mangan oksida memiliki dua struktur kerangka yaitu struktur Kristal berlapis dan struktur tunnel (Feng *et al.*, 1999).

Diantara senyawa oksida mangan yang banyak dikenal adalah padatan MnO yang berwarna hijau terang,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  dan  $MnO_2$  yang berwarna hitam dan oksida ini ditemukan secara alami di alam adalah  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  dan MnO. Material mangan oksida berwarna hitam-kecoklatan secara khas terdapat dalam bentuk butiran yang bagus, kristalin dan lapisan (*coating*) (Ullmans, 1987).

Kristalin oksida mangan merupakan material yang mempunyai sifat yang dapat mengadsorpsi molekul (*molecule adsorptive*) dan sebagai penukar kation (*cation-exchange*) yang baik (Feng *et al.*, 1999).  $Mn_3O_4$  merupakan material oksida mangan yang memiliki banyak aplikasi yaitu sebagai media penyimpan magnetik dengan densitas tinggi (high-density magnetic storage media), material elektrokimia dan sebagai sumber utama ferrite yang memiliki aplikasi dalam elektronika (Apte, *et al.*, 2006).

Polimorfi  $Mn_2O_3$  merupakan katalis yang ramah lingkungan untuk karbon monoksida (CO), pengoksidasi polutan organik dan mampu mendekomposisi gas nitrogen oksida (NO), dan substrat terpenting pada oksida Li-MnO (Yuan *et al.*, 2004). Oksida mangan dapat digunakan sebagai penukar ion (*ion-sieves*), penukar molekul (*molecule-sieves*), katalis, material elektrokimia dan dalam teknologi informatika.

Pembuatan oksida mangan telah dilakukan sebelumnya dengan menggunakan berbagai metoda, yang menghasilkan senyawa oksida mangan dengan struktur dan morfologi yang berbeda (Zhao, *et al.*, 2004 dan Peng, *et al.*, 2004). Pembuatan material ini dapat menggunakan metoda *solid state*, hidrotermal, *irradiation microwave* dan *Chemical Vapor Deposition* (CVD)

Pada penelitian ini pembuatan material oksida mangan dilakukan dengan menggunakan proses sol-gel. Adapun *precursor* yang digunakan adalah mangan nitrat tetrahidrat karena tidak begitu berbahaya bagi kesehatan dan lebih murah. Isopropanol digunakan sebagai pelarut dan menggunakan variasi aditif yaitu dietanolamin (DEA), etilen diamin dan etilen glikol yang

berfungsi sebagai penstabil (*stabilization agent*) dan sebagai pembantu kelarutan (*dissolution agent*). Proses sol-gel merupakan proses pembuatan material anorganik melalui reaksi kimia dalam suatu larutan pada suhu rendah. Peralatan yang diperlukan lebih sederhana, suhunya relatif rendah serta menghasilkan material dengan tingkat kehomogenan yang tinggi (*Brinker et al., 1996, Schmidt., 1998*). Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi aktual tentang sintesis nanopartikel oksida mangan yang dibuat dengan variasi aditif melalui proses sol-gel.

## BAHAN DAN METODE

### Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam pembuatan larutan ialah magnetik stirrer, stirrer bar dan peralatan gelas, *petridish*. Oven digunakan untuk pengeringan dan *furnace* untuk pemanasan. Mangan nitrat tetrahidrat ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) dari Merck sebagai prekursor, isopropanol (*ipa*) sebagai pelarut, DEA, etilen diamin dan etilen glikol *for synthesis* sebagai aditif. Peralatan X-ray Diffraction (XRD) digunakan untuk melihat struktur kristal dan Scanning Electron Microscopy (SEM) untuk melihat morfologi permukaan atau mikrostruktur.

### Prosedur Kerja

Isopropanol ditambahkan ke dalam aditif DEA sambil diaduk dengan stirrer sampai DEA terlarut semuanya. Kemudian ditambahkan mangan nitrat tetrahidrat tetap sambil diaduk, larutan tetap diaduk selama  $\pm 24$  jam pada suhu kamar sampai terbentuk larutan yang homogen. Perbandingan komposisi mangan nitrat dan aditif yang digunakan yaitu 1:2 dengan konsentrasi mangan nitrat 0,5. Dengan cara yang sama untuk aditif yang lain (etilen diamin dan etilen glikol). Larutan homogen yang diperoleh setelah pengadukan dikeringkan dengan oven pada suhu 100-110 °C selama  $\pm 4$  jam. Powder yang terbentuk dipanaskan dalam *furnace* pada suhu 500 °C selama  $\pm 1$  jam. Sampel dikarakterisasi dengan XRD dan SEM.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemakaian aditif pada sintesis oksida mangan berguna untuk membuat larutan menjadi stabil. Sintesis mangan oksida ini menggunakan variasi aditif yaitu DEA, etilen diamin dan etilen glikol. Pengamatan dilakukan setelah pengadukan selama  $\pm 24$  jam. Penambahan aditif dilakukan pada dua kondisi yaitu penambahan diawal dan diakhir. Hasil pengamatan secara visual terhadap larutan prekursor dapat dilihat pada Tabel 1.

Dari Tabel 1 terlihat bahwa penambahan aditif DEA dan etilen diamin pada waktu diawal dan diakhir memiliki kehomogenan yang bagus sedangkan penambahan aditif etilen glikol memberikan larutan yang agak kental, hal ini disebabkan densitas etilen glikol lebih tinggi (*Ullmans., 1987*).

Tabel 1. Hasil pengamatan secara visual pembuatan larutan mangan (II) dengan variasi aditif

Aditif	Waktu penambahan Aditif	Pengamatan
Diethanolamin (DEA)	Diawal	Mula-mula larutan bening dan berwarna coklat-kehitaman setelah penambahan mangan nitrat, terdapat bidang batas dan berbentuk koloid
	Diakhir	Mula-mula larutan berwarna <i>pale pink</i> (merah muda pucat), menjadi coklat-kehitaman, terdapat bidang batas dan berbentuk koloid

Etilendiamin	Diawal	Larutan pada awalnya bening dan setelah penambahan mangan nitrat berwarna coklat-kehitaman. Koloid yang terbentuk lebih homogeny dan lama terbentuk bidang batas
	Diakhir	Mula-mula larutan berwarna <i>pale pink</i> (merah muda pucat) dan berubah warna menjadi coklat-kehitaman dan koloid yang terbentuk lebih homogen
Etilen glikol	Diawal	Larutan pada awalnya bening dan setelah penambahan mangan nitrat berwarna coklat-kehitaman terbentuk koloid dan bidang batas
	Diakhir	Mula-mula larutan berwarna <i>pale pink</i> (merah muda pucat) dan berubah warna menjadi coklat-kehitaman dan terbentuk lebih homogeny

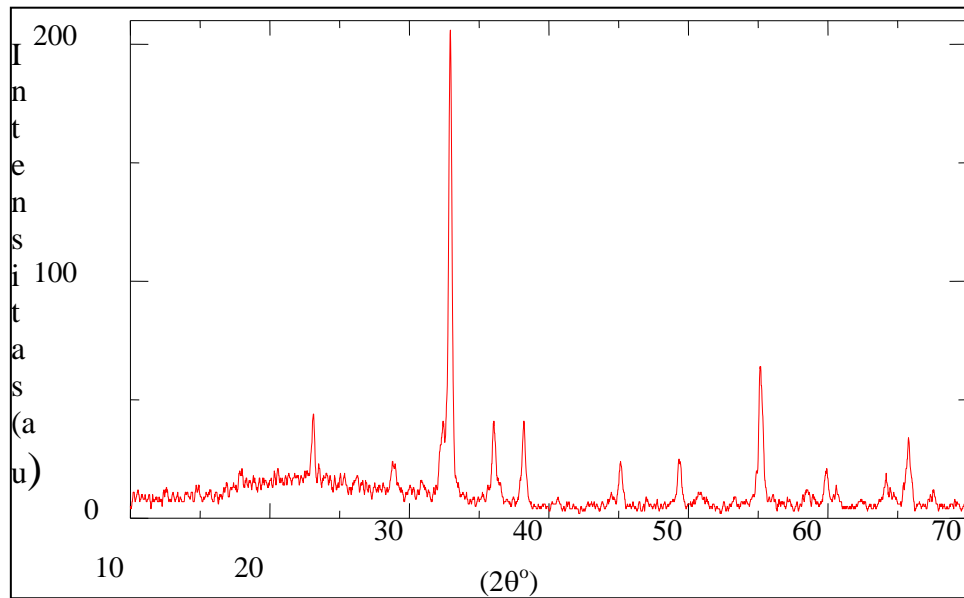
Larutan prekursor dikeringkan dalam oven pada suhu 100-110 °C selama  $\pm$  4 jam. Pengerinan ini bertujuan untuk menguapkan pelarut isopropanol. Setelah proses pengerinan ini diperoleh powder kering yang berwarna coklat-kehitaman. Selanjutnya dilakukan proses pemanasan dengan menggunakan *furnace* pada suhu 500 °C selama  $\pm$  1 jam untuk mendapatkan oksida mangan. Hasil pengamatan secara visual setelah pemanasan dengan *furnace* terlihat pada Tabel 2.

Pada Tabel 2 terlihat bahwa pemakaian aditif etilen diamin dan DEA menghasilkan powder yang sangat halus dan homogen. Sedangkan dengan menggunakan etilen glikol memberikan powder yang agak kasar dan kurang homogen. Analisis XRD dilakukan untuk menentukan struktur powder mangan oksida yang dipanaskan pada suhu 500 °C dengan variasi aditif.

Tabel 2. Hasil pengamatan secara visual powder mangan oksida pada suhu 500 °C selama  $\pm$  1

Jenis	Pengamatan
Isopropanol + DEA + Mangan nitrat	Powder berwarna hitam dan ukuran partikel halus
Isopropanol + Mangan nitrat + DEA	Powder berwarna hitam dan ukuran partikel sangat halus dan lebih homogen
Isopropanol + etilendiamin + Mangan nitrat	Powder berwarna hitam dan ukuran partikel sangat halus dan sangat homogen
Isopropanol + Mangan nitrat + etilendiamin	Powder berwarna hitam dan ukuran partikel sangat halus dan sangat homogen
Isopropanol + etilen glikol + Mangan nitrat	Powder berwarna hitam dan ukuran partikel agak kasar dan kurang homogen

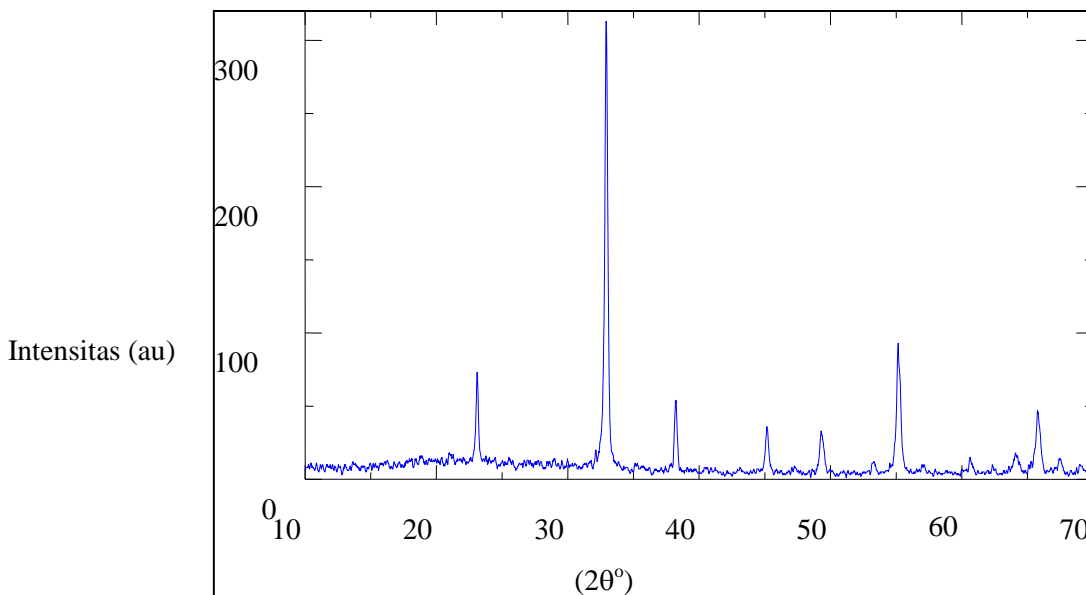
### Pola XRD



Gambar 1. Pola XRD powder mangan oksida dengan aditif DEA

Gambar 1 memperlihatkan pola difraksi sinar-X powder mangan oksida dengan aditif DEA pada suhu pemanasan 500 °C selama ± 1 jam. Pola XRD dari lapisan tipis ini memiliki intensitas tertinggi dengan puncak yang khas pada  $2\theta = 32,9$ . Puncak-puncak lainnya juga terdeteksi pada  $2\theta = 23,2; 36,0; 38,2; 45,1; 49,3; 55,1$  dan  $65,7$ . Dari pola XRD ini dapat ditetapkan bahwa mangan oksida yang terbentuk adalah  $Mn_2O_3$  dengan ukuran kristalnya sekitar 54 nm dan sedikit bercampur dengan  $Mn_3O_4$  sesuai dengan data JCPDS No : 24-0508 dan No : 24-0734. Adanya pembentukan  $Mn_3O_4$  diduga karena DEA mengandung banyak karbon (Ullmans., 1987), sehingga kelebihan karbon itu akan mereduksi sebagian  $Mn_2O_3$  menjadi  $Mn_3O_4$ .

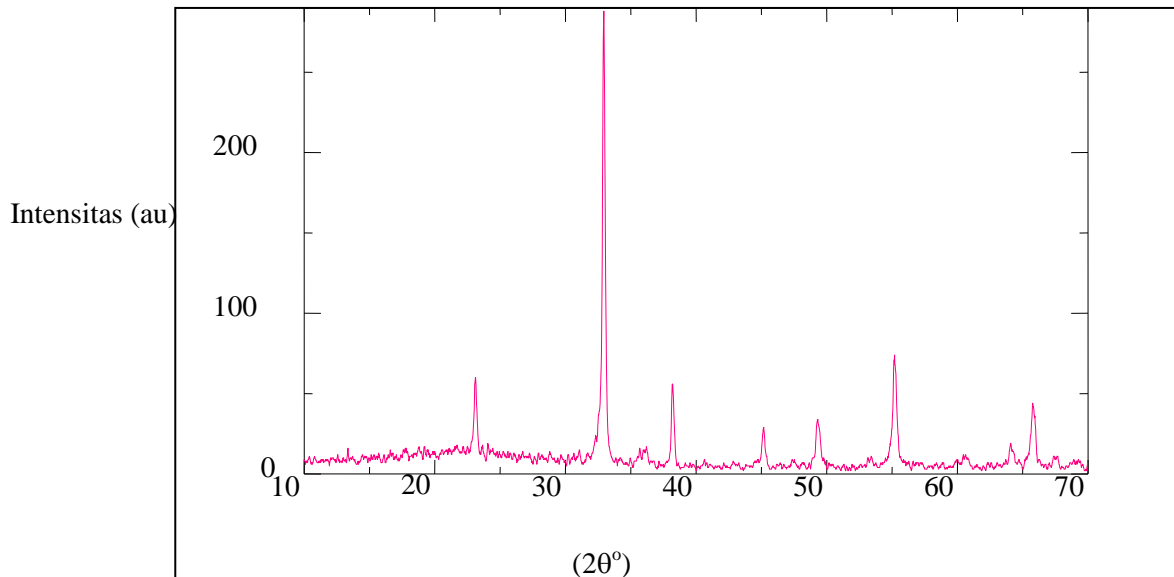
Pada Gambar 2 terlihat pola XRD powder mangan oksida dengan menggunakan aditif etilendiamin. Pola XRD sampel ini memiliki intensitas tertinggi dengan puncak yang khas pada  $2\theta = 23,1; 38,2; 45,1; 49,3; 55,1$  dan  $65,7$  dengan puncak yang tajam.



Gambar 2. Pola XRD powder mangan oksida dengan aditif etilendiamin

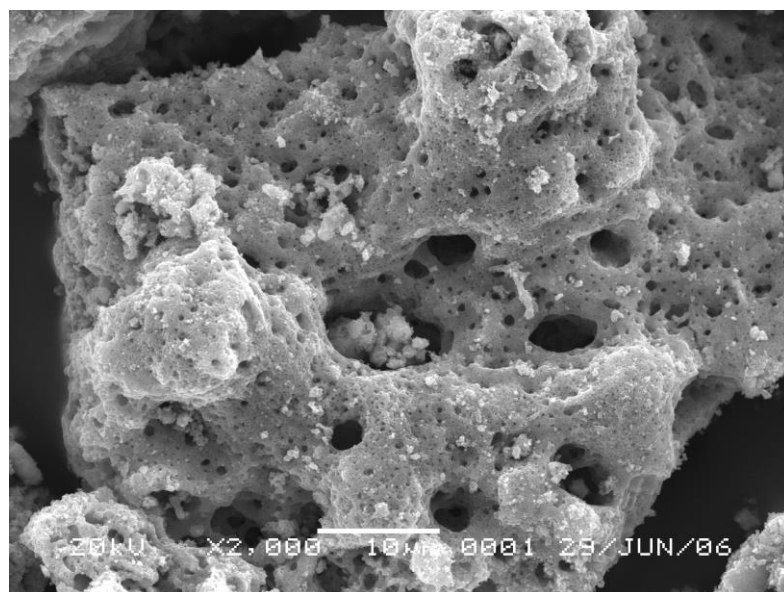
Dari pola XRD ini, mangan oksida yang terbentuk adalah  $Mn_2O_3$  sesuai dengan data JCPDS No : 24-0508 dengan ukuran kristal sekitar 82 nm. Dari pola XRD ini tidak terlihat puncak selain puncak  $Mn_2O_3$ .

Gambar 3 merupakan pola XRD powder mangan oksida dengan aditif etilen glikol. Pola difraksi yang ditunjukkan hampir sama dengan pola XRD dengan aditif etilen diamin. Mangan oksida yang terbentuk adalah  $Mn_2O_3$  dengan struktur ortorombik (JCPDS No: 24-0508) dengan ukuran kristal sekitar 62 nm.



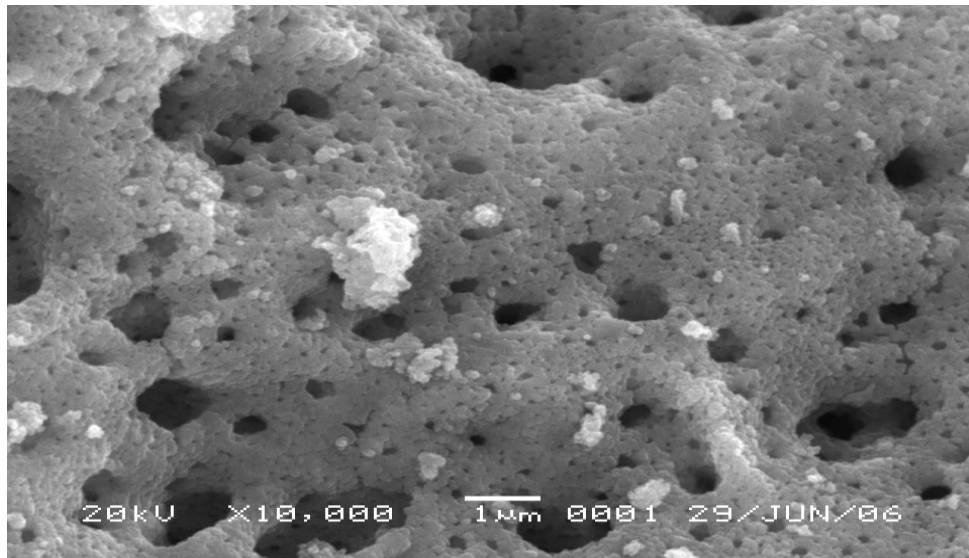
Gambar 3. Pola XRD dengan aditif etilen glikol

### ***Scanning Electron Microscopy (SEM)***



Gambar 4. Foto SEM powder mangan oksida dengan perbesaran 2.000x

Morfologi permukaan dari powder mangan oksida pada suhu 500 °C dengan perbesaran 2.000x dan 10.000x dapat dilihat pada Gambar 4 dan Gambar 5, memperlihatkan secara jelas permukaan adanya rongga (*hollow*) dengan ukuran 0,1-1,9  $\mu\text{m}$  dengan ukuran bongkahan 2,5-80  $\mu\text{m}$ . Adanya rongga ini akan bermanfaat untuk katalis dan adsorben.



Gambar 5. Foto SEM powder mangan oksida dengan perbesaran 10.000x

## SIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan sintesis mangan oksida dapat dilakukan dengan menggunakan proses sol-gel, menggunakan mangan nitrat tetrahidrat dan isopropanol sebagai prekursor dan pelarut serta DEA, etilendiamin, etilen glikol sebagai aditif. Powder mangan oksida yang terbentuk adalah  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dengan struktur ortorombik, ukuran kristal sekitar 54-82 nm serta mikrostruktur permukaan berbentuk rongga (*hollow*) dengan ukuran 0,1-1,9  $\mu\text{m}$ .

## SARAN

Bagi peneliti selanjutnya, maka disarankan mempelajari aktivitas katalitik dari produk mangan oksida yang dihasilkan.

## DAFTAR PUSTAKA

- Apte, S.K., Naik, S.D., Sonowane, R.S., Kale, A.B, Mandale., Das, B.K. 2006. *Nanosized  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmanite) by Microwave Irradiation Method. Materials Research Bulletin.*, 41 : 647-654.
- Brinker, C.J and Schreiner, G.W. 1996. *Sol – Gel Science the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing.*, Academic Press., New York : 908-1013.
- Feng, Q., Kanoh, H and K.Ooi. 1999. *Manganese Oxide Porous Crystal. J. Mater.*, 9: 319-33.
- Schmidt, H. 1998. *Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process. J. Non Cryst Solids.*, 100: 51-64.
- Ullmans. 1987. *Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A.16. Crambridge, New York, USA:* 124-131.

- Xi, G., Peng, Y., Zhu, Xu, L., Zhang, W., Yu, W.C., Qian, Y. 2004. *Preparation of  $\beta$  MnO<sub>2</sub> Nanorods Through a  $\gamma$ -MnOOH Precursors Route*. *Materials. Research Bulletin.*, 39 : 1641-1648.
- Yuan, Z.Y., Ren, T.Z., Du, G., Su, B.L. 2004. *A Facile Preparation of Single Crystalline  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods by Ammonia-Hydrothermal Treatment of MnO<sub>2</sub>*. *Chemical Physics Letters.*, 389 : 83-86.
- Zhao, L. and Wang, R. 2004.  *$\gamma$ -MnO<sub>2</sub> Nano-Sieve Membrane: Preparation, Characterization and Reaction Studies*. *Applied Surface Science.*, 236 : 217-222.