



LAPORAN TUGAS AKHIR - TL141584

**ANALISIS PENGARUH MASSA ZINC PADA  
SINTESIS MATERIAL ELEKTROKATALIS  
BERBAHAN PdAu/*GRAPHENE* TERHADAP  
UNJUK KERJA *DIRECT METHANOL FUEL  
CELL***

Frizka Vietanti  
NRP 2712 100 022

Dosen Pembimbing :  
Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D.  
Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si.  
Dr.rer.nat Fredy Kurniawan, M.Si.

JURUSAN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI  
Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya 2016



FINAL PROJECT - TL141584

# **ANALYSIS THE EFFECT OF ZINC IN ELECTROCATALYS PdAu/GRAPHENE SYNTHESIS ON THE PERFORMANCE OF DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC)**

Frizka Vietanti  
NRP 2712 100 022

Supervisor :  
Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D.  
Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si.  
Dr.rer.nat Fredy Kurniawan, M.Si.

MATERIALS AND METALLURGICALS ENGINEERING  
Faculty of Industrial Technology  
Sepuluh Nopember Institute of Technology  
Surabaya  
2016

**ANALISIS PENGARUH MASSA ZINC PADA SINTESIS  
MATERIAL ELEKTROKATALIS BERBAHAN  
PdAu/GRAPHENE TERHADAP UNJUK KERJA  
DIRECT METHANOL FUEL CELL**

**TUGAS AKHIR**

**Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat  
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik  
Pada**

**Bidang Studi Material Inovatif  
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Material dan Metalurgi  
Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

Oleh :

**FRIZKA VIETANTI**

**NRP. 2712100022**

**Disetujui oleh Dosen Pembimbing Tugas Akhir :**

1. Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D ..... (Pembimbing 1)
2. Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si. .... (Pembimbing 2)
3. Dr. rer. nat Fredy Kurniawan, M.Si. .... (Pembimbing 3)



**ANALISIS PENGARUH MASSA ZINC PADA SINTESIS  
MATERIAL ELEKTROKATALIS BERBAHAN  
PdAu/*GRAPHENE* TERHADAP UNJUK KERJA *DIRECT  
METHANOL FUEL CELL***

Nama Mahasiswa : Frizka Vietanti  
NRP : 2712 100 022  
Pembimbing : Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D.  
Ko-pembimbing : (1) Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si.  
(2) Dr.rer.nat Fredy Kurniawan, M.Si.

**ABSTRAK**

Sel bahan bakar (*fuel cell*) adalah peralatan elektrokimia yang mengubah energi kimia di dalam bahan bakar menjadi energi listrik secara langsung. Salah satu bahan bakar yang digunakan adalah metanol (*direct methanol fuel cell*, DMFC). Tujuan penelitian ini untuk mengetahui pengaruh massa Zn pada sintesis *graphene* sebagai material elektrokatalis PdAu/*graphene* terhadap unjuk kerja DMFC. Dari hasil pengujian diperoleh reduktor Zn sebesar 1.6 gram yang memberikan performa terbaik. Hal ini didasarkan pada kristalinitas yang baik berdasarkan pengujian XRD dan bentuk morfologi berupa lembaran *graphene* yang sangat tipis berdasarkan pengujian SEM. Dari hasil pengujian CV yang dilakukan dengan larutan elektrolit KOH 1M menghasilkan kapasitansi spesifik sebesar 0.58 F/g dan ESA sebesar 3.49 cm<sup>2</sup>/mg. Sementara kemampuan dalam mengoksidasi metanol ditunjukkan oleh pengujian CV dengan larutan elektrolit CH<sub>3</sub>OH-KOH 1M yang menghasilkan densitas arus sebesar 0.08 A/g, *onset potential* sebesar -0.58 v vs. Ag/AgCl, dan *cycleability* yang konstan.

***Kata kunci : DMFC, elektrokatalis Pd-Au/graphene, reduktor Zn, larutan elektrolit***

**ANALYSIS THE EFFECT OF ZINC IN  
ELECTROCATALYS PdAu/*GRAPHENE* SYNTHESIS ON  
THE PERFORMANCE OF *DIRECT METHANOL FUEL  
CELL (DMFC)***

**Name** : Frizka Vietanti  
**Student Number** : 2712 100 022  
**Advisor I** : Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D  
**Advisor II** : Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si  
**Advisor III** : Dr.rer.nat Fredy Kurniawan, M.Si

**ABSTRACT**

Fuel cell is electrochemical equipment that convert chemical energy in a fuel into electrical energy directly. One of the fuel used is methanol (direct methanol fuel cell, DMFC). The purpose of this research is to determine the influence of mass of Zn in the synthesis of graphene as a PdAu/graphene electrocatalyst on the performance of DMFC. According to the experimental results, 1.6 gram of reductor Zn addition gives the best performance. XRD test shows good crystallinity and thin layer *graphene* morphology can clearly be seen by SEM test. CV test using 1M KOH electrolyte solution produces specific capacitance of 0.58 F / g and ESA of 3.49 cm<sup>2</sup> / mg. Also, the ability to oxidize methanol which demonstrated by CV testing in KOH-CH<sub>3</sub>OH 1M electrolyte solution produces current density of 0.08 A / g, onset potential of -0.58 V vs. Ag / AgCl, and constant cycleability.

**Keywords** : *DMFC, PdAu/graphene electrocatalyst, Zn reductor, electrolyte solution*

## KATA PENGANTAR

Puji Tuhan atas segala limpahan rahmat dan karunia-Nya penulis mampu menyelesaikan Tugas Akhir ini dengan judul:

**“Analisis Pengaruh Massa Zinc pada Sintesis Material Elektrokatalis Berbahan PdAu/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)”**

Untuk Memenuhi Syarat Memperoleh Gelar Sarjana Teknik (S.T.) Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, ITS, Surabaya.

Penulis menyadari bahwa dengan bantuan banyak pihak, tugas akhir ini dapat terlaksana dengan baik. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Orangtua serta keluarga atas segala doa, dukungan dan pengertian yang telah diberikan.
2. Ibu Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D. selaku dosen pembimbing tugas akhir,
3. Ibu Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si. selaku dosen co-pembimbing tugas akhir.
4. Bapak Dr.rer.nat Fredy Kurniawan selaku dosen co-pembimbing tugas akhir.
5. Bapak Agung Purniawan, ST., M.Eng. selaku Ketua Jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS.
6. Tim penguji seminar dan sidang tugas akhir
7. Teman-teman angkatan 2012 dan anggota Laboratorium Kimia Material
8. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS.

Penyusun menyadari bahwa penyusunan laporan tugas akhir ini masih jauh dari sempurna. Untuk itu saran dan kritik yang membangun kepada penulis diharapkan. Selanjutnya semoga tulisan ini dapat selalu bermanfaat.

Surabaya, Januari 2016  
Penulis

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	<b>i</b>
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b> .....	<b>v</b>
<b>ABSTRAK</b> .....	<b>vii</b>
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	<b>xi</b>
<b>DAFTAR ISI</b> .....	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	<b>xv</b>
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	<b>xix</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	3
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Tujuan Penelitian.....	3
1.5 Manfaat Penelitian.....	3
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1 Sel Bahan Bakar .....	5
2.1.1 Karakteristik Sel Bahan Bakar .....	5
2.1.2 Komponen Utama Sistem Sel Bahan Bakar .....	6
2.1.3 Cara Kerja Sel Bahan Bakar .....	7
2.1.4 Klasifikasi Sel Bahan Bakar .....	8
2.2 Sel Bahan Bakar Metanol Langsung .....	10
2.2.1 Komponen Direct Methanol Fuel Cell .....	10
2.2.2 Mode Kerja Direct Methanol Fuel Cell.....	11
2.2.3 Proses Direct Methanol Fuel Cell.....	12
2.2.4 Katalis Direct Methanol Fuel Cell.....	13
2.3 Graphene .....	14
2.3.1 Struktur dan Morfologi <i>Graphene</i> .....	16
2.3.2 Sifat Elektrik <i>Graphene</i> .....	19
2.3.3 Sintesis <i>Graphene</i> .....	20
2.3.4 Graphene sebagai Katalis Sel Bahan Bakar Metanol.....	26

2.4	Teknologi <i>Sputtering</i> .....	29
<b>BAB III METODOLOGI</b>		
3.1	Bahan Penelitian .....	33
3.2	Alat Penelitian .....	33
3.3	Diagram Alir Penelitian.....	37
3.3.1	Diagram Alir Sintesis Grafit Oksida.....	37
3.3.2	Diagram Alir Sintesis <i>Graphene</i> .....	38
3.3.3	Diagram Alir Sintesis Elektrokatalis Pd- Au/Graphene.....	39
3.3.4	Diagram Alir Pengujian.....	40
3.4	Metoda Penelitian .....	40
3.4.1	Sintesis Grafit Oksida .....	40
3.4.2	Sintesis <i>Graphene</i> .....	42
3.4.3	Sintesis Elektrokatalis Pd-Au/Graphene.....	42
3.4.4	Pengujian Karakterisasi .....	44
<b>BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN</b>		
4.1	Pengujian X-Ray Diffraction (XRD).....	49
4.2	Pengujian Scanning Electron Microscopy (SEM) .....	54
4.3	Pengujian <i>Cyclic Voltammetry</i> (CV) .....	59
4.3.1	Perhitungan Kapasitansi .....	59
4.3.2	Perhitungan Electrochemical Surface Area .....	61
4.3.3	Oksidasi Metanol Elektrokatalis PdAu/ <i>graphene</i> .....	64
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN</b>		
5.1	Kesimpulan.....	71
5.2	Saran .....	71
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>		<b>xv</b>
<b>LAMPIRAN .....</b>		<b>xix</b>
<b>BIOGRAFI.....</b>		<b>xxix</b>

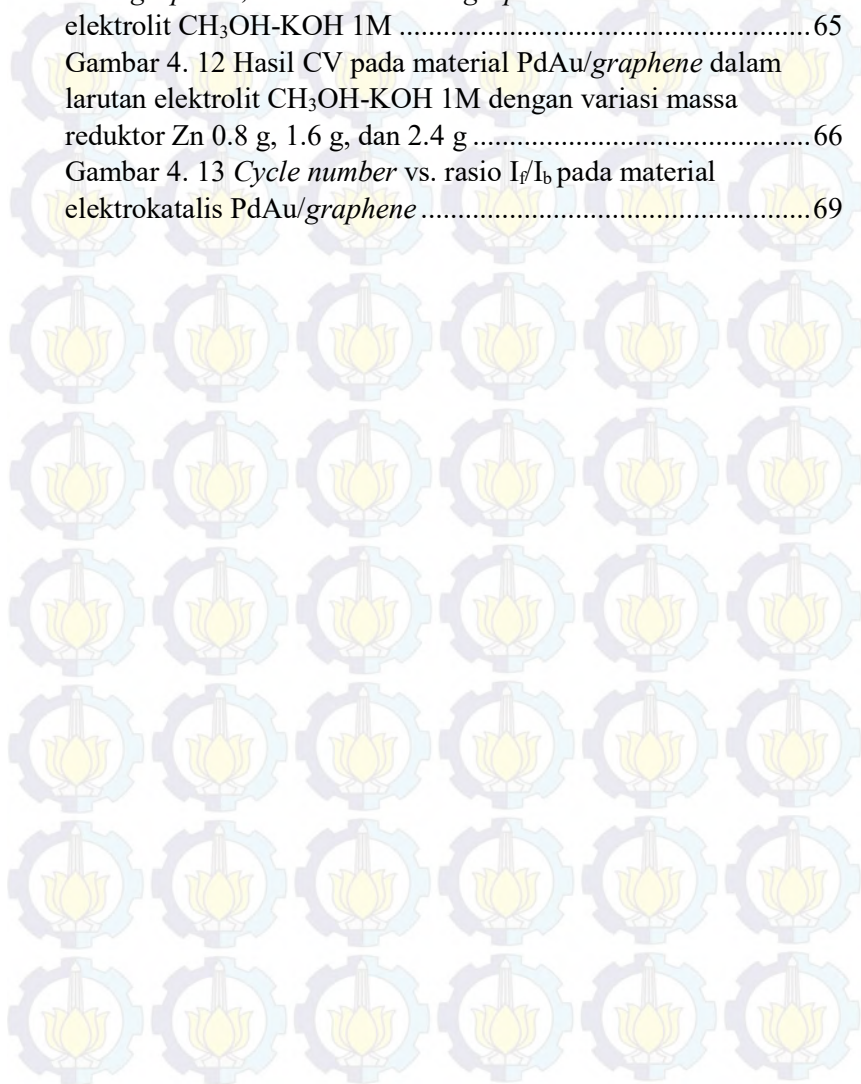


## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Skema sebuah sel bahan bakar (EG&G Technical Services, Inc., 2004).....	8
Gambar 2. 2 <i>Membrane Electrode Assembly</i> (Wingelaar, dkk., 2005).....	11
Gambar 2. 3 Energi Pengaktifan Reaksi dengan Katalis dan Tanpa Katalis (A Pinem, 2010).....	13
Gambar 2. 4 Permukaan <i>Graphene</i> (Terrones, dkk., 2010) .....	15
Gambar 2. 5 Kisi heksagonal <i>graphene</i> (Choi dan Lee, 2012) ...	17
Gambar 2. 6 Struktur Ikatan $\sigma$ dan $\pi$ pada <i>graphene</i> (Choi, dkk., 2010).....	17
Gambar 2. 7 Hasil SEM Rgo (Zhou, dkk., 2009).....	18
Gambar 2. 8 (a) Kurva XRD dari grafit, GO, dan rGO, (b) spektrum FTIR dari GO, rGO, dan <i>NaBH<sub>4</sub>-reduced-GO</i> (Liu, Huang, dan Wang, 2013).....	19
Gambar 2. 9 <i>Bandgap</i> dalam <i>graphene</i> . (A) <i>monolayer graphene</i> , (B) <i>bilayer graphene</i> , dan (C) saat <i>bilayer graphene</i> diberikan medan listrik E menyebabkan <i>bandgap terbuka</i> (Singh, dkk., 2011).....	20
Gambar 2. 10 Proses oksidasi grafit menjadi GO dan reduksi GO menjadi <i>graphene</i> (Singh, dkk., 2011) .....	21
Gambar 2. 11 Proses reduksi gugus oksigen pada grafit oksida menggunakan serbuk Zn (Dey, dkk., 2012) .....	25
Gambar 2. 12 Skema diagram peralatan <i>sputtering</i> (Bagus Purnomo, Nur Wakhid, dan Muhammad Iqbal, 2014).....	30
Gambar 3. 1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD) dari PANalytical .....	35
Gambar 3. 2 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM) dari Fei INSPECT S50 .....	35
Gambar 3. 3 Instrumen <i>Cyclic Voltamograms</i> (CV).....	36
Gambar 3. 4 Sintesis Grafit Oksida.....	37
Gambar 3. 5 Sintesis <i>Graphene</i> .....	38
Gambar 3. 6 Sintesis Elektrokatalis PdAu/ <i>graphene</i> .....	39

Gambar 3. 7 Pengujian Elektrokatalis PdAu/ <i>graphene</i> .....	40
Gambar 3. 8 (a) Larutan grafit oksida sebelum <i>drying</i> (b) Grafit oksida setelah proses <i>drying</i> .....	41
Gambar 3. 9 (a) <i>Graphene</i> oksida setelah reduksi oleh Zn (b) <i>Graphene</i> setelah proses hidrotermal .....	42
Gambar 3. 10 Gambar preparasi elektroda untuk pengujian CV.	43
Gambar 3. 11 Perbesaran elektroda sebelum dan seduan ada elektrokatalis.....	44
Gambar 3. 12 Skema Kerja SEM .....	45
Gambar 3. 13 Metode Difraksi Sinar-X .....	46
Gambar 3. 14 Sel Standar 3 Elektroda .....	47
Gambar 4. 1 Perbandingan pola hasil XRD dari grafit, grafit oksida, <i>graphene</i> .....	49
Gambar 4. 2 Kurva hasil XRD pada <i>graphene</i> dengan variasi massa Zn 0.8 gr, 1.6 gr, dan 2.4 gr .....	51
Gambar 4. 3 Kurva hasil XRD pada elektrokatalis PdAu/ <i>graphene</i> dengan variasi massa Zn 0.8 g, 1.6 g, dan 2.4 g	53
Gambar 4. 4 Perbandingan hasil SEM perbesaran 5000x antara (a) grafit (b) grafit oksida (c) <i>graphene</i> .....	54
Gambar 4. 5 Perbandingan hasil SEM <i>graphene</i> perbesaran 5000x dengan massa reduktor Zn (a) 0.8 g (b) 1.6 g dan (c) 2.4 g.....	55
Gambar 4. 6 Hasil SEM perbesaran 200x (a) <i>carbon cloth</i> (b) <i>carbon cloth</i> yang telah terdeposit <i>graphene</i> .....	56
Gambar 4. 7 Hasil SEM perbesaran 5000x pada eletrokatalis PdAu/ <i>graphene</i> dengan massa reduktor Zn (a) 0.8g (b) 1.6g dan (c) 2.4g.....	57
Gambar 4. 8 Hasil SEM-EDX pada material elektrokatalis .....	58
Gambar 4. 9 Hasil CV pada material PdAu/ <i>graphene</i> 0.8 g, 1.6 g, dan 2.4 g Zn dalam larutan elektrolit KOH 1M .....	60
Gambar 4. 10 Hasil CV pada material PdAu/ <i>graphene</i> 0.8 g, PdAu/ <i>graphene</i> 1.6 g, dan PdAu/ <i>graphene</i> 2.4 g dalam larutan elektrolit KOH 1M .....	62

Gambar 4. 11 Hasil CV pada <i>pure carbon cloth</i> , <i>carbon cloth/graphene</i> , dan <i>carbon cloth/graphene/PdAu</i> dalam larutan elektrolit $\text{CH}_3\text{OH-KOH}$ 1M .....	65
Gambar 4. 12 Hasil CV pada material <i>PdAu/graphene</i> dalam larutan elektrolit $\text{CH}_3\text{OH-KOH}$ 1M dengan variasi massa reduktor Zn 0.8 g, 1.6 g, dan 2.4 g .....	66
Gambar 4. 13 <i>Cycle number</i> vs. rasio $I_f/I_b$ pada material elektrokatalis <i>PdAu/graphene</i> .....	69



## DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Perbandingan tipe sel bahan bakar .....	9
Tabel 2. 2 Perbandingan sifat dari material yang berbeda .....	16
Tabel 2. 3 Perbandingan metode reduksi grafit.....	22
Tabel 2. 4 Perbandingan pengaruh metode reduksi GO.....	24
Tabel 2. 5 Penelitian tentang pengaruh penambahan <i>graphene</i> pada katalis sel bahan bakar metanol dengan beberapa macam sintesis .....	27
Tabel 4. 1 Perbandingan hasil XRD dari grafit, grafit oksida, dan <i>graphene</i> .....	50
Tabel 4. 2 Hasil XRD pada <i>graphene</i> dengan variasi .....	52
Tabel 4. 3 Nilai kapasitansi PdAu/ <i>graphene</i> pada larutan elektrolit KOH 1M .....	61
Tabel 4. 4 Nilai ESA pada beberapa material .....	64
Tabel 4. 5 Aktivitas Elektrokimia Material Elektrokatalis PdAu/ <i>graphene</i> .....	66
Tabel 4. 6 Nilai Energi Bebas Gibbs pada Material Elektrokatalis .....	68
Tabel 4. 7 Perbandingan $I_f/I_b$ pada Material Elektrokatalis PdAu/ <i>graphene</i> pada siklus ke-1 dan ke-60.....	69



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Sejalan dengan meningkatnya laju pembangunan dan meningkatnya pola hidup masyarakat, konsumsi energi di Indonesia terus meningkat dari tahun ke tahun. Keterbatasan sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui seperti minyak bumi, batubara, dan gas bumi mendorong masyarakat untuk mencari dan menciptakan sumber energi alternatif lain, salah satunya adalah sel bahan bakar (*fuel cell*). Sel bahan bakar (*fuel cell*) adalah peralatan elektrokimia yang mengubah energi kimia di dalam bahan bakar menjadi energi listrik secara langsung (Hirschenhofer dkk., 1998). Keuntungan sel bahan bakar (*fuel cell*) diantaranya adalah berpotensi untuk bekerja pada efisiensi tinggi (50-70%) dan tidak menimbulkan emisi rumah kaca. Kedua, sel bahan bakar dapat bekerja dengan baik dan tidak menimbulkan getaran saat beroperasi. Ketiga, sistem sel bahan bakar memiliki desain yang fleksibel. Dan terakhir, sel bahan bakar juga mempunyai banyak pilihan umpan bahan bakar, dari etanol yang dapat diperbarui sampai biomassa hydrogen (Li dkk., 2003a).

Berdasarkan jenis bahan bakar yang digunakan, sel bahan bakar (*fuel cell*) adalah sel bahan bakar elektrolit polimer (*polymer electrolyte fuel cell*, PEFC), sel bahan bakar alkali (*alkaline fuel cell*, AFC), sel bahan bakar asam fosfat (*phosphoric acid fuel cell*, PAFC), sel bahan bakar lelehan karbonat (*molten carbonate fuel cell*, MCFC), dan sel bahan bakar oksida padat (*solid oxide fuel cell*, SOFC). Dalam PEFC, salah satu bahan bakar yang digunakan adalah metanol (*direct methanol fuel cell*, DMFC). Dalam DMFC, komponen utama dalam peningkatan elektrisitas adalah susunan membran elektroda (*membrane electrode assembly*, MEA). Tiga lapisan MEA pada DMFC tersusun atas sebuah membran pertukaran dan dua lapisan katalis.



Saat ini pertukaran membran yang sering digunakan adalah membran elektrolit komersial Nafion. Sedangkan lapisan katalis yang digunakan untuk proses oksidasi metanol di anoda maupun proses reduksi di katoda pada umumnya senyawa berbasis logam platina. Namun permasalahan untuk lapisan katalis ini sangat mudah teracun oleh CO. Selain itu harga logam Pt yang mahal menyebabkan meningkatnya biaya fabrikasi DMFC. Berbagai penelitian telah dilakukan untuk mengatasi sifat mudah teracunnya logam Pt oleh CO diantaranya, alternatif pertama yaitu memadukan logam Pt dengan material lain, atau kedua yaitu mengganti logam Pt dengan senyawa berbasis palladium.

Zhao dkk (2015) dalam penelitiannya melaporkan bahwa nilai performa elektrokatalis terbaik diperoleh pada Pt/graphene-TiO<sub>2</sub> 40% melalui proses solvotermal. Dari hasil pengujian diperoleh aktivitas massa sebesar 423.3 A/g dan densitas daya maksimum pada DMFC sebesar 12.04 mW/cm<sup>2</sup>. Jing-Jing Lv, dkk (2014) dalam penelitiannya melaporkan bahwa elektrokatalis PdAu/graphene oksida dapat disintesis dengan metode solvothermal satu wadah. Hasil percobaan menunjukkan elektrokatalis PdAu/graphene oksida mempunyai ESA sebesar 32.81 m<sup>2</sup>/g. Aktivitas katalitik menunjukkan untuk PdAu/graphene oksida sebesar 14.6 mA/mg. PdAu/graphene menghasilkan densitas arus sebesar 2.94 mA/cm. Hsieh dkk (2013) dalam penelitiannya menggunakan metode refluks untuk mensintesis katalis Pt/graphene dan diperoleh hasil maksimal pada konsentrasi H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O sebesar 1 g/L dengan temperatur reaksi 150°C selama 12 jam. Hasil pengujian menunjukkan nilai ESA sebesar 159.48 m<sup>2</sup>/g.

Dalam penelitian ini membahas tentang pengaruh massa Zn pada sintesis graphene dengan metode reduksi graphene oksida sebagai material elektrokatalis PdAu/graphene terhadap unjuk kerja DMFC. Variasi massa zinc yang digunakan pada penelitian ini yaitu 0.8 gram, 1.6 gram, dan 2.4 gram. Pengujian yang digunakan untuk mengetahui karakteristik dan kinerja dari elektrokatalis Pd-Au/graphene yang dihasilkan, diantaranya



adalah *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-Ray Diffraction* (XRD), dan *Cyclic Voltammograms* (CV).

### 1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian ini yaitu :

1. Bagaimanakah pengaruh variasi massa zinc (Zn) pada sintesis material elektrokatalis berbahan Pd-Au/*graphene* terhadap kinerja elektrokimia DMFC?

### 1.3 Batasan Masalah

Beberapa batasan masalah yang digunakan agar penelitian dapat dilakukan dengan terarah yaitu :

1. Pengotor serbuk diabaikan.
2. Ukuran serbuk grafit dianggap sama.
3. Kecepatan *stirring* dari *magnetic stirrer* dianggap konstan.
4. Laju kenaikan dan penurunan temperatur dianggap konstan.
5. Temperatur saat *holding* dianggap konstan.
6. Waktu tahan dianggap akurat.
7. Temperatur dan tekanan udara sekitar dianggap konstan.

### 1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini yaitu :

1. Menganalisis pengaruh variasi massa zinc (Zn) pada sintesis material elektrokatalis berbahan Pd-Au/*graphene* terhadap kinerja elektrokimia DMFC.

### 1.5 Manfaat Penelitian

Dari penelitian ini diharapkan diperoleh massa zinc yang tepat pada sintesis material elektrokatalis berbahan Pd-Au/*Graphene* sehingga dapat membantu dalam perkembangan alat konversi energi.





*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Sel Bahan Bakar

Penemuan sel bahan bakar (*fuel cell*) sebagai sistem konversi energi diawali pada pertengahan abad ke-19. Penemuan *fuel cell* ini diprakarsai oleh Sir William Grove, namun prinsip kerja *fuel cell* lebih dahulu diprakarsai oleh Christian Friedrich Schönbein (1829-1868) (Bossel, 2000), seorang profesor dari Universitas Basle, yang cukup dekat hubungannya dengan Grove. Dengan demikian *fuel cell* sudah cukup lama dikenal orang. Pada awal abad ke-20 *fuel cell* semakin menjadi perhatian penting sejalan dengan bertambahnya penggunaan energi listrik. Dunia saat ini, termasuk juga negara Indonesia sedang dihadapkan pada permasalahan energi masa depan. Pembangunan yang berjalan cepat dan pertambahan penduduk yang berlipat ganda, membutuhkan dukungan energi. Energi diperlukan untuk pertumbuhan kegiatan industri, transportasi, rumah tangga, dan jasa. Kebutuhan energi ditentukan oleh tingkat pertumbuhan ekonomi, tingkat industrialisasi, serta tingkat kesejahteraan masyarakat.

##### 2.1.1 Karakteristik Sel Bahan Bakar

Sel bahan bakar (*fuel cell*) adalah alat konversi elektrokimia yang berfungsi mengubah energi kimia *fuel* (bahan bakar) secara kontinyu menjadi energi listrik. *Fuel cell* memiliki persamaan dengan baterai yaitu proses yang terjadi elektrokimia dan sama-sama menghasilkan listrik arus searah (DC), tetapi pada pembangkit listrik *fuel cell* biasanya akan ditambahkan inverter agar menjadi arus bolak balik (AC) sehingga dapat disesuaikan dengan sistem listrik yang telah ada. Tetapi *fuel cell* tetap memiliki perbedaan mendasar dengan baterai.

Perbedaan mendasar antara *fuel cell* dan baterai adalah sifat kontinyuitas dari energi yang diberikan. Pada *fuel cell*

## LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell



sumber energi biasanya diberikan secara kontinyu dari sumber diluar sistem contoh hidrogen dan oksigen. Sedangkan pada baterai, bahan bakarnya sudah berpadu jadi satu kesatuan, jika energinya habis maka perlu diganti atau diisi kembali (*recharged*) (David, 1990).

Keunggulan *fuel cell* dibandingkan dengan pembangkit listrik jenis lain karena beberapa hal antara lain : dapat menggunakan bahan bakar dari selain bahan bakar fosil/ bahan bakar lebih variatif (gas metan, etanol, dan lain-lain), konversi energi yang lebih sempurna (efisien tinggi, panas buangan dapat digunakan kembali), ramah lingkungan (emisi rendah, tidak berisik, hasil buangan tidak berbahaya contoh air), dapat ditempatkan dimana saja sesuai kebutuhan, ukuran yang fleksibel, cukup tahan lama dengan tingkat kehandalan tinggi (selama bahan bakar diberikan) dan digunakan untuk banyak aplikasi (peralatan elektronika, kendaraan, antariksa, pembangkit listrik besar) (Farooque dan Haru, 2001)

### 2.1.2 Komponen Utama Sistem Sel Bahan Bakar

Ada beberapa komponen dasar yang menyusun sistem *fuel cell*, sekurang-kurangnya terbagi menjadi 4 bagian yaitu (David, 1990) :

1. Anoda (*fuel electrode*) yaitu komponen yang menjadi tempat untuk bertemunya bahan bakar (*fuel*) dengan elektrolit, sehingga berfungsi sebagai katalisator dalam reaksi reduksi bahan bakar dan kemudian mengalirkan elektron dari reaksi tersebut menuju rangkaian diluar (eksternal sirkuit/ beban).
2. Katoda (*oxygen electrode*) yaitu komponen yang menjadi tempat untuk bertemunya oksigen dengan elektrolit, sehingga berfungsi sebagai katalisator dalam reaksi oksidasi oksigen dan kemudian mengalirkan elektron dari rangkaian diluar kembali kedalam *fuel cell* dalam hal ini katoda yang akhirnya menghasilkan air dan panas.



3. Elektrolit yaitu bahan (cairan, gas, padat) yang berfungsi mengalirkan ion yang berasal dari bahan bakar di anoda menuju katoda, jika ada elektron yang mengalir melalui elektrolit maka akan terjadi *short circuit*. Sebagai tambahan agar praktis, peranan gas yang berfungsi sebagai pemisah biasanya disediakan sekaligus oleh sistem elektrolit. Gas yang ada biasanya diatur kapasitasnya dengan tekanan yang disesuaikan.
4. Katalis yaitu material atau bahan khusus untuk mempercepat proses reaksi kimiawi atau reduksi-oksidasi.

Tiap individu *fuel cell* dihubungkan secara seri yang membentuk tumpukan (*stack*) sel bahan bakar, atau yang biasa disebut dengan *fuel cell stack*, untuk menghasilkan arus searah bertegangan tinggi.

### 2.1.3 Cara Kerja Sel Bahan Bakar

Cara kerja sel bahan bakar dapat diilustrasikan seperti pada **Gambar 2.1** dimana terdapat dua karbon elektroda yang dicelupkan dalam cairan /gas elektrolit yang terpisah satu sama lain. Bahan bakar dalam hal ini adalah hidrogen akan dialirkan ke permukaan anoda dengan tekanan gas tertentu sesuai kebutuhan. Dan secara bersamaan oksigen yang berasal dari udara bebas, dialirkan ke permukaan elektroda yang lain (katoda).

Saat elektroda dihubungkan dengan beban dari luar maka proses yang terjadi sebagai berikut (Hoogers, 2002) :

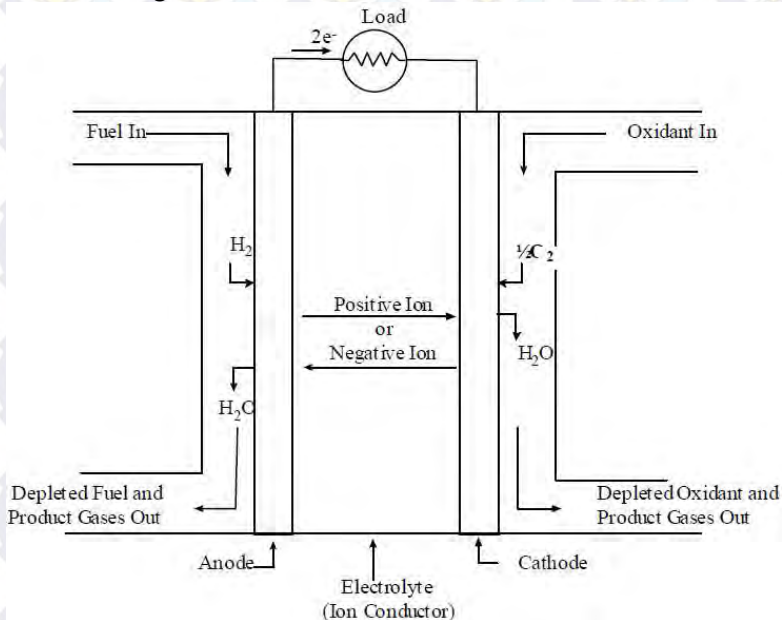
1. Hidrogen ( $H_2$ ) yang menyentuh permukaan anoda akan beraksi secara kimiawi (reduksi), menghasilkan ion hidrogen ( $H^+$ ) dan ion elektron ( $e^-$ ). Sedangkan di katoda terjadi reaksi kimia (oksidasi) dimana oksigen ( $O_2$ ) diubah menjadi ion.
2. Ion hidrogen ( $H^+$ ) akan bergerak dari permukaan *fuel* elektroda (anoda) menuju katoda melalui eletrolit (cairan/gas).

## LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell



3. Sedangkan ion elektron ( $e^-$ ) di anoda bergerak melalui kawat yang dihubungkan dengan beban/circuit diluar yang akhirnya menuju elektroda yang sama dituju ion hidrogen ( $H^+$ ) yaitu katoda.
4. Oksigen, ion hidrogen, dan elektron mengalami reaksi kimia dengan oksigen elektroda maka pada permukaannya akan menghasilkan air ( $H_2O$ ) dan panas sebagai efek dari reaksi tersebut.



**Gambar 2. 1** Skema sebuah sel bahan bakar (EG&G Technical Services, Inc., 2004)

### 2.1.4 Klasifikasi Sel Bahan Bakar

Berdasarkan jenis bahan bakar yang digunakan, sel bahan bakar (*fuel cell*) diklasifikasikan menjadi 5 tipe yaitu sel bahan bakar elektrolit polimer (*polymer electrolyte fuel cell*, PEFC), sel bahan bakar alkali (*alkaline fuel cell*, AFC), sel bahan bakar asam



LAPORAN TUGAS AKHIR  
 Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
 Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
 Kerja Direct Methanol Fuel Cell

fosfat (*phosphoric acid fuel cell*, PAFC), sel bahan bakar telehan karbonat (*molten carbonate fuel cell*, MCFC), dan sel bahan bakar oksida padat (*solid oxide fuel cell*, SOFC). Perbandingan kelima tipe sel bahan bakar tersebut pada **Tabel 2.1** berikut.

**Tabel 2.1** Perbandingan tipe sel bahan bakar

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolit	Membran pertukaran ion polimer hidrat	Kalium hiroksida dalam matriks asbes yang bergerak atau diam	Cairan asam fosfat dalam SIC yang tidak bergerak	Cairan telehan karbonat dalam LiAlO <sub>2</sub> yang diam	Perovskites
Elektroda	Karbon	Logam transisi	Karbon	Nikel dan oksida nikel	Perovskites dan perovskites/logam cermet
Katalis	Platina	Platina	Platina	Material elektroda	Material elektroda
Interkoneksi	Karbon atau logam	Logam	Grafit	Baja anti karat atau nikel	Nikel, keramik, atau baja
Temperatur Operasi (°C)	40-80	65-220	205	650	600-1000
Pem bawa Muatan	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Penganti untuk bahan bakar hidrokarbon	Ya	Ya	Ya	Tidak, untuk beberapa bahan bakar	Tidak, untuk beberapa bahan bakar dan desain sel
Konversi CO ke hidrogen	Ya, ditambah dengan pemurnian untuk menghilangkan jejak CO	Ya, ditambah dengan pemurnian untuk menghilangkan jejak CO dan CO <sub>2</sub>	Ya	Tidak	Tidak
Komponen utama sel	Basis karbon	Basis karbon	Basis grafit	Basis baja anti karat	Keramik
Pengaturan produk air	Diuapkan	Diuapkan	Diuapkan	Produk gas	Produk gas
Pengaturan produk panas	Proses dengan media pendingin gas + cairan	Produk dengan sirkulasi gas + elektrolit	Proses dengan media pendingin gas + cairan atau pembangkit uap	Pembentukan internal + proses gas	Pembentukan internal + proses gas

Sumber: EG&G Technical Services, Inc., 2004



Pada pembagian lain, beberapa sel bahan bakar diklasifikasikan berdasarkan tipe bahan bakar yang digunakan, yaitu:

- Sel bahan bakar alkohol langsung (*direct alcohol fuel cell*, DAFC), menggunakan alkohol (pada umumnya menggunakan metanol, *direct methanol fuel cell*, DMFC) tanpa pembentukan ulang.
- Sel bahan bakar karbon langsung (*direct carbon fuel cell*, DCFC) menggunakan padatan karbon (bahan bakar dapat berasal dari turunan batubara, kokas, atau biomassa) pada anoda, tanpa tahap gasifikasi antara.

Pada sel bahan bakar temperatur rendah, semua bahan bakar harus diubah ke hidrogen sebelum memasuki sel bahan bakar. Katalis anoda pada sel ini (utamanya platina) sangat teracuni oleh CO. Pada sel bahan bakar temperatur tinggi, CO dan CH<sub>4</sub> dapat diubah secara internal menjadi hidrogen atau dioksidasi elektrokimia secara langsung.

## 2.2 Sel Bahan Bakar Metanol Langsung

*Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) merupakan salah satu dari beberapa jenis sel bahan bakar yang menggunakan membran penukar proton (*proton exchange membrane* (PEM)) sebagai penghubung antara reaksi di katoda dan anoda. Sesuai namanya, membran ini menggunakan metanol sebagai sumber energi. Berbeda dengan sel bahan bakar hidrogen cair, asam posfat, maupun larutan alkaline, sel bahan bakar ini langsung memanfaatkan metanol untuk menghasilkan energi. Jadi metanol tidak perlu dirubah dahulu menjadi bentuk lain sebelum dapat menghasilkan energi. Inilah yang dimaksud dengan kata-kata “*direct*”.

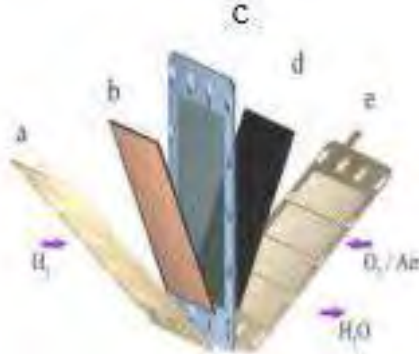
### 2.2.1 Komponen Direct Methanol Fuel Cell

Komponen dasar dari *direct methanol fuel cell* (DMFC) ini dapat dilihat pada gambar 2.2. Komponen DMFC ini disebut



LAPORAN TUGAS AKHIR  
Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell

dengan *Membrane Electrode Assembly* (MEA) dibentuk dari katoda, anoda, serta membran yang ada diantaranya.



**Gambar 2. 2** *Membrane Electrode Assembly* (Wingelaar, dkk., 2005)

**Gambar 2.2** terdiri dari 5 elemen yang berbeda-beda, bagian **a** dan **e** masing-masing menunjukkan piringan (*plate*) anoda dan katoda yang terbuat dari logam. Bagian **b** dan **d** adalah *diffusion layer* yang terbuat dari karbon dengan sedikit kombinasi dari platina fungsinya untuk katalisator pada reaksi kimia di anoda dan katoda, serta proses difusi. Dan bagian **c** adalah membran bagian tengah yang dikenal dengan *rubber gasket* berfungsi menyaring gas proton saja yang dapat melewatinya (Wingelaar, dkk., 2005). Kumpulan MEA disatukan dalam bentuk tumpukan (*stack*), yang jumlahnya proporsional, tergantung daya yang diinginkan dan kemampuan bahan.

### 2.2.2 Mode Kerja Direct Methanol Fuel Cell

Dalam literatur, mode kerja *direct methanol fuel cell* biasanya dibedakan menjadi dua yaitu mode kerja aktif dan pasif. Pada mode kerja aktif, pelengkap seperti pompa, *blower*, sensor, dan yang lainnya digunakan untuk mensuplai reaktan dan mengatur kerja tumpukan dalam rangka untuk mengoptimalkan kondisi kerja. Hal ini memungkinkan pencapaian karakteristik elektrik yang sesuai. Dalam mode pasif, tidak ada energi yang



## LAPORAN TUGAS AKHIR

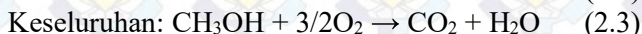
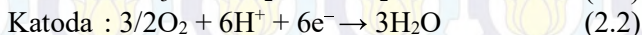
Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell



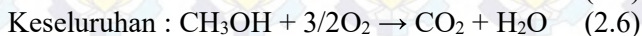
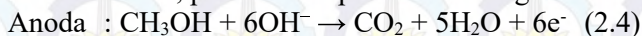
digunakan instrumen pelengkap (tidak termasuk *step-up DC/converter* DC) dan reaktan mencapai ruang katalitik dengan konveksi alami, pengaruh gaya kapilaritas atau perbedaan konsentrasi/tekanan parsial. Sistem pada mode pasif lebih sederhana daripada mode aktif, tidak ada daya yang signifikan dari tumpukan digunakan oleh instrumen pelengkap, tetapi kondisi kerja tidak memperoleh efisiensi dari kinerja yang optimal.

### 2.2.3 Proses Direct Methanol Fuel Cell

Elektrolit proton pada DMFC diberikan oleh campuran metanol/air pada anoda. Metanol secara langsung dioksidasi menjadi karbon dioksida meskipun kemungkinan pembentukan senyawa seperti formalin, asam formiat, atau molekul organik lainnya tidak dikecualikan. Pembentukan molekul organik mengurangi penggunaan bahan bakar. Skema keseluruhan proses reaksi yang terjadi dalam DMFC menggunakan elektrolit konduktor proton dapat dilihat di bawah ini :



Dalam elektrolit alkali, proses ini dapat ditulis sebagai berikut:



Efisiensi termodinamika dari proses dinyatakan dengan rasio antara energi bebas Gibbs, nilai maksimum kerja elektrik ( $\Delta G^\circ$ ) yang didapatkan, dan total energi yang tersedia untuk proses, entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) pada kondisi standar

$$\eta_{\text{rev}} = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ ; \text{ efisiensi energi dapat berbalik} \quad (2.7)$$

dengan,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - (T \times \Delta S^\circ) ; \quad (2.8)$$

dan

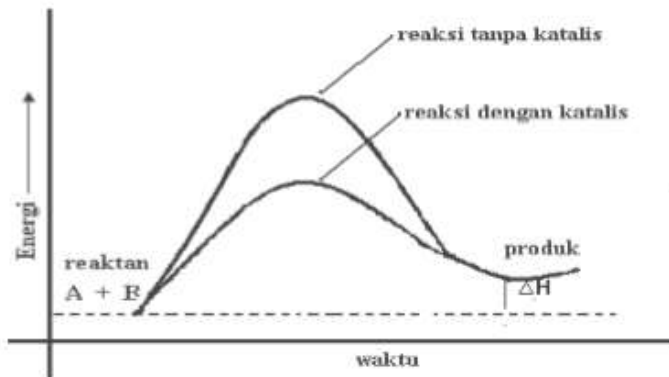


$$\Delta G^\circ = -nF \times \Delta E_{\text{rev}} \quad (2.9)$$

$\Delta E_{\text{rev}}$  adalah gaya elektromotif. Pada 25°C, 1 atm dan pemakanan oksigen murni, potensial berbalik untuk oksidasi metanol adalah 1.18 V. Hasil ini tidak berbeda jauh dengan rentang temperatur 20-130°C dan tekanan 1-3 bar. (Liu dan Zhang, 2009).

#### 2.2.4 Katalis Direct Methanol Fuel Cell

Salah satu cara lain untuk mempercepat laju reaksi adalah dengan jalan menurunkan energi pengaktifan suatu reaksi. Hal ini dapat dilakukan dengan menggunakan katalis. Suatu katalis berperan dalam reaksi tetapi bukan sebagai pereaksi ataupun sebagai produk. Katalis memungkinkan reaksi berlangsung lebih cepat atau memungkinkan reaksi pada temperatur lebih rendah akibat perubahan yang dipicunya terhadap pereaksi. Katalis menyediakan suatu jalur pilihan dengan energi aktivasi yang lebih rendah. Katalis mengurangi energi yang dibutuhkan agar suatu reaksi dapat berlangsung, yang ditunjukkan pada **Gambar 2.3**.



**Gambar 2.3** Energi Pengaktifan Reaksi dengan Katalis dan Tanpa Katalis (A Pinem, 2010)

## LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell



Pada *Direct Methanol Fuel Cell*, lapisan katalis merupakan lapisan yang kontak secara langsung dengan membran dan lapisan pendukung. Lapisan katalis ini, bersama dengan bahan pengikatnya membentuk elektroda. Struktur elektroda katalis dan bahan pengikat diletakkan baik di membran maupun di lapisan pendukung. Dalam kasus lain, derajat kerapatan partikel katalis dan membran sangat berpengaruh pada pergerakan proton secara optimal. Bahan pengikat bertindak dalam dua fungsi. Di satu hal, bahan pengikat menjaga letak partikel katalis dengan struktur lapisan, di lain hal berkontribusi dalam keseluruhan struktur elektroda. Struktur ini berhubungan erat dengan kinerja sel (EG&G Technical Services, Inc., 2004).

Lapisan katalis pada umumnya senyawa berbasis logam platina. Namun katalis ini sangat mudah teracun oleh CO. Berbagai penelitian telah dilakukan untuk mengatasi sifat mudah teracunnya logam Pt oleh CO, seperti yang telah dilakukan Jing-Jing Lv, dkk., (2014) dalam penelitiannya menunjukkan bimetal Pd/Au nanopartikel yang didukung oleh *graphene oxide* dapat meningkatkan aktivitas elektrokatalis sel bahan bakar.

### 2.3 Graphene

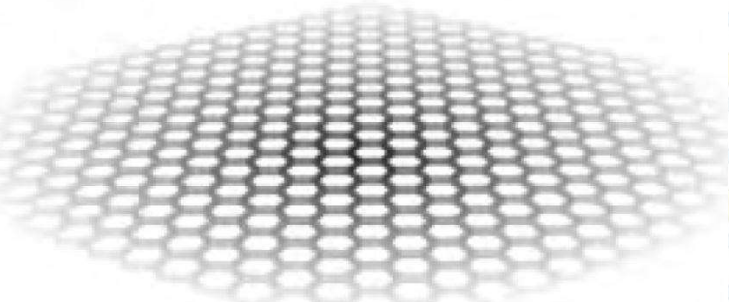
Lembaran *graphene* memiliki ketebalan beberapa atom saja, namun stabil pada kondisi kamar, bersifat seperti logam, dan memiliki kualitas yang sangat tinggi. Sejak Novoselov dkk dan Stankovich dkk mendapatkan metode yang bagus dan murah untuk produksi masal *graphene*, kemungkinan penggunaannya dalam berbagai aplikasi mulai meningkat (Gao Yuanwen dan Hao Peng, 2009). Banyak ditemukan fenomena fisik *graphene* yang berkembang sangat pesat sehingga menginspirasi berbagai teknologi baru, antara lain sel bahan bakar, layar fleksibel, dan sel surya (Choi dan Lee, 2012).

Kristal *graphene* adalah sebuah lapisan dua dimensi yang terdiri dari hibridisasi  $sp^2$  atom karbon, yang berasal dari salah satu diantara lima kisi dua dimensi Bravais disebut kisi



LAPORAN TUGAS AKHIR  
Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell

heksagonal (gambar 2.4). Jika lembaran *graphene* ditumpuk dengan beraturan maka akan terbentuk grafit tiga dimensi. *Graphene* sering digunakan sebagai bangunan teoritis untuk mendeskripsikan kristal grafit, untuk mempelajari pembentukan *carbon nanotubes* yang merupakan gulungan *graphene*, dan memprediksi sifat elektroniknya yang menakjubkan. Kristal atom karbon dua dimensi ini memiliki struktur elektrik yang unik (Terrones, dkk., 2010).



**Gambar 2. 4** Permukaan *Graphene* (Terrones, dkk., 2010)

Struktur *graphene* yang berbentuk heksagonal, menyebabkan *graphene* memiliki sifat yang baik antara lain mobilitas muatan yang tinggi ( $230,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) dengan 2.3% kemampuan penyerapan cahaya, konduktivitas termal yang tinggi ( $3000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ), kekuatan tarik tertinggi ( $130 \text{ GPa}$ ), dan luas permukaan terbesar ( $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (Singh, dkk., 2011).

Selain itu dalam penelitiannya, Chaundhary, Luthra, dan Kumar (2013) membandingkan beberapa sifat-sifat material *graphene* dengan material lainnya seperti yang dilihat pada tabel 2.2

## LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell



**Tabel 2. 2** Perbandingan sifat dari material yang berbeda

	Tembaga	CNT berdinding tunggal	CNT berdinding banyak	Graphene
Konduktivitas (S/m)	5.96 x 10 <sup>7</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>8</sup>
Titik leleh (K)	1356		3800 (grafit)	
Kekuatan tarik (Gpa)	0.22	22.2 + 2.2	11 – 63	
Konduktivitas panas (x10 <sup>-3</sup> W/m·K)	0.385	1.75 – 5.8	3	3 – 5
Koefisien ketahanan temperatur (x10 <sup>-3</sup> /K)	4	<1	-1.37	-1.47
Jalur bebas rata-rata pada temperatur ruang	40	10 <sup>3</sup>	2.5 x 10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>
Densitas arus maksimum (A/cm <sup>2</sup> )	10 <sup>7</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>

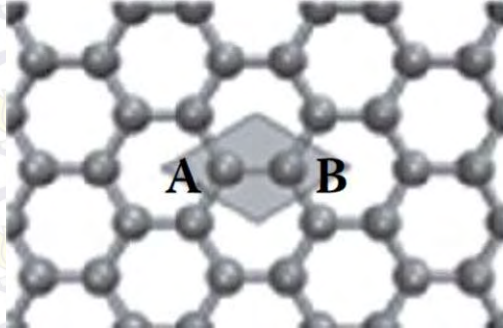
Sumber : Chaundhary, Luthra, dan Kumar (2013)

### 2.3.1 Struktur dan Morfologi Graphene

Graphene didefinisikan sebagai satu lapis atom karbon yang tersusun dalam kristal heksagonal, seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 2.5**. Sel sederhana graphene tersusun atas dua atom yang tidak ekuivalen, A dan B, dan kedua *sublattice* ini dipisahkan satu dengan lainnya dengan jarak antar karbon-karbon  $a_{c-c} = 1.44 \text{ \AA}$ .

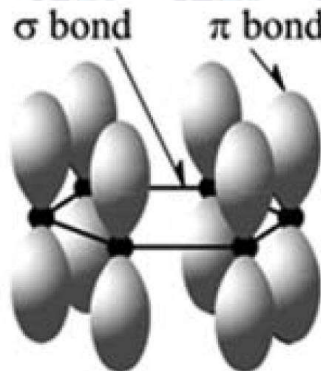


Sebuah atom karbon memiliki konfigurasi elektron  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$  sehingga memiliki empat elektron valensi. Dalam *graphene*, ikatan kimia antar atom karbon disebabkan oleh superposisi dari orbital  $2s$  dengan  $2p_x$  dan  $2p_y$ .



**Gambar 2. 5** Kisi heksagonal *graphene* (Choi dan Lee, 2012)

Orbital planar membentuk ikatan  $\sigma$  yang stabil dengan atom karbon terdekat dalam kisi heksagonal, dan berpengaruh pada energi ikatan dan sifat elastis dari lembaran *graphene*. Dan orbital  $2p_z$  menghasilkan ikatan  $\pi$  dan dengan atom di sebelahnya mempengaruhi sifat elektronik dari *graphene* yang ditunjukkan pada **Gambar 2.6**.



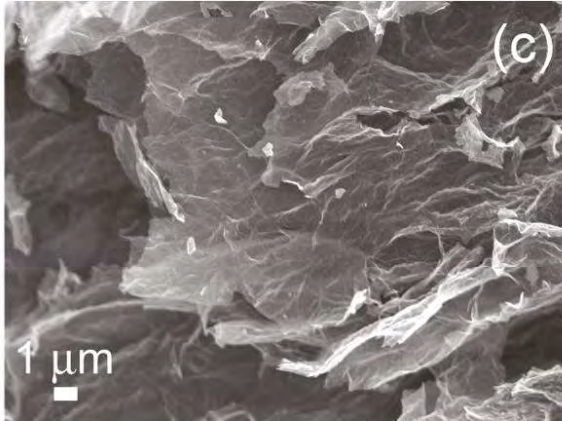
**Gambar 2. 6** Struktur Ikatan  $\sigma$  dan  $\pi$  pada *graphene* (Choi, dkk., 2010)

## LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell

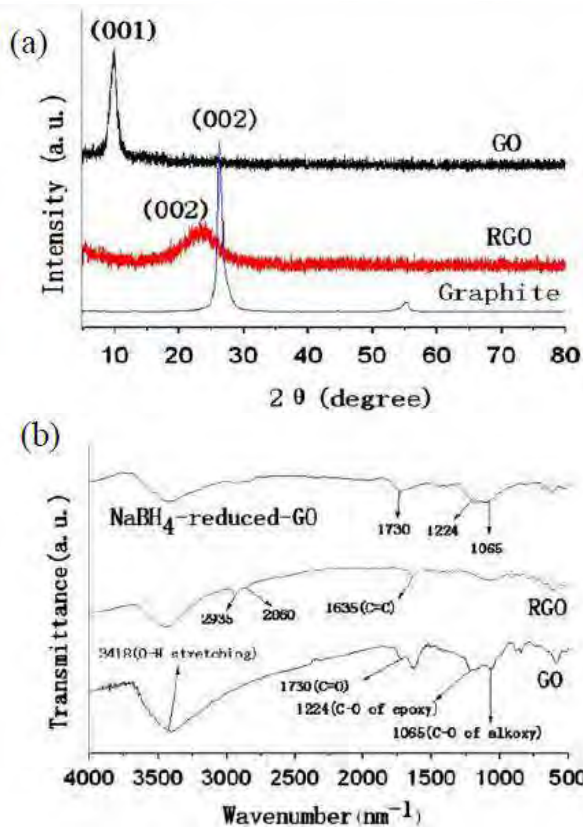


Morfologi *graphene* dapat dilihat pada **Gambar 2.7** (Zhou, dkk., 2009). Pada daerah tersebut tampak beberapa daerah tipis yang menandakan adanya *single layer graphene*. Daerah yang lebih tebal merupakan morfologi dari *few layer graphene*.



**Gambar 2.7** Hasil SEM Rgo (Zhou, dkk., 2009)

Selain SEM, untuk menjelaskan struktur dari *graphene* dilakukan juga uji FTIR dan XRD. Liu, Huang, dan Wang (2013) dalam penelitiannya menggambarkan perbedaan kurva XRD antara grafit, grafit oksida, dan rGO. **Gambar 2.8 (a)** menjelaskan perbedaan kurva XRD tersebut. Tampak bahwa letak *peak* dari ketiga material tersebut berbeda. Selain XRD, struktur dari *graphene* dapat digambarkan melalui spektrum FTIR. **Gambar 2.8 (b)** menunjukkan perbedaan spektrum FTIR antara GO, rGO, dan  $\text{NaBH}_4$ -reduced-GO.



Gambar 2. 8 (a) Kurva XRD dari grafit, GO, dan rGO, (b) spektrum FTIR dari GO, rGO, dan NaBH<sub>4</sub>-reduced-GO (Liu, Huang, dan Wang, 2013)

### 2.3.2 Sifat Elektrik *Graphene*

*Graphene* murni, sebuah kisi karbon heksagonal dua dimensi adalah konduktor dengan *zero gap*. Hibridisasi  $sp^2$  atom karbon tersusun dalam bentuk heksagonal dalam lapisan dua dimensi. Satu cincin heksagonal terdiri dari tiga ikatan *in-plane*

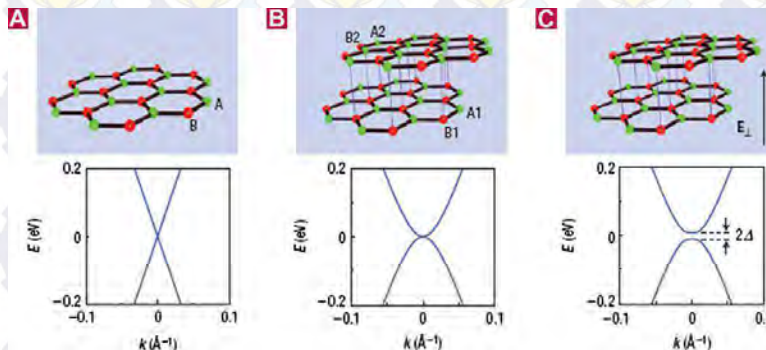


## LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell



$\sigma$  orbital  $p_z$  yang tegak lurus terhadap bidang heksagonal. Semakin bertambahnya lapisan *graphene* maka nilai bandgap semakin besar seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 2.9**.



**Gambar 2.9** Bandgap dalam *graphene*. (A) *monolayer graphene*, (B) *bilayer graphene*, dan (C) saat *bilayer graphene* diberikan medan listrik  $E$  menyebabkan *bandgap terbuka* (Singh, dkk., 2011)

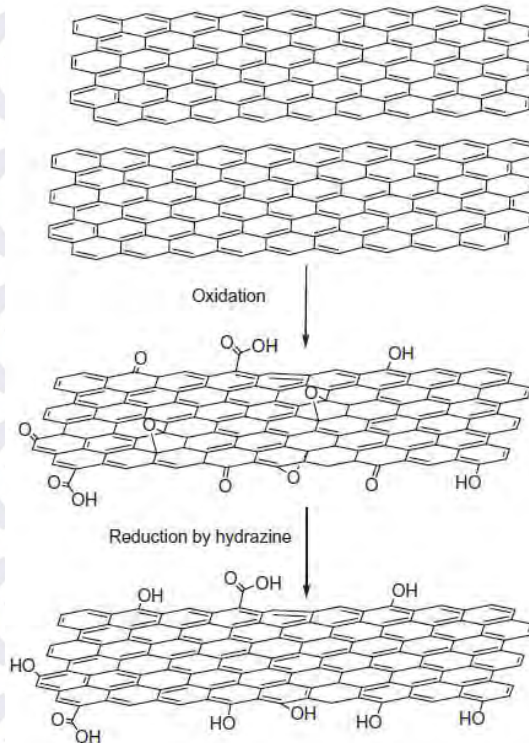
Sebagai konduktor dengan *zero bandgap*, *graphene* menunjukkan sebuah efek medan listrik ambipolar dan pembawa muatan yang dapat diatur terus-menerus antara elektron dan *holes* dalam konsentrasi setinggi  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , dengan mobilitas elektron di temperatur ruang hingga  $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Selain itu, mobilitas yang diamati tidak terlalu bergantung pada temperatur, sehingga mobilitas *graphene* yang sangat tinggi dapat diperoleh di temperatur ruang. Dengan mengurangi pengotor, mobilitas elektron dapat mencapai  $200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  untuk *suspended graphene* (Zhou, dkk., 2009)

### 2.3.3 Sintesis *Graphene*

Terdapat berbagai metode untuk mensintesis *graphene*. Beberapa metode yang umum antara lain *micromechanical* dan *chemical exfoliation* dari grafit, reduksi GO, *epitaxial growth* di atas SiC, dan *chemical vapor deposition* (CVD) di atas logam



transisi. Diantara proses sintesis tersebut, metode reduksi GO merupakan metode yang disarankan untuk produksi *graphene* secara masal. Metode reduksi GO secara umum dimulai dengan proses oksidasi grafit dan dilanjutkan dengan proses reduksi GO seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 2.10**.



**Gambar 2. 10** Proses oksidasi grafit menjadi GO dan reduksi GO menjadi *graphene* (Singh, dkk., 2011)

### 2.3.3.1 Oksidasi Grafit

Sebelum melakukan reduksi grafit oksida, maka grafit oksida harus diproduksi melalui proses oksidasi grafit. Compton

## LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell



dan Nguyen (2010) merangkum sejumlah proses oksidasi pada **Tabel 2.3** yang dilakukan oleh sejumlah peneliti yang mengembangkan oksidasi grafit.

**Tabel 2.3** Perbandingan metode reduksi grafit

	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Modified Hummers	
Year	1859	1898	1958	1999	2004
Oxidants	KClO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub>	KClO <sub>3</sub> (or NaCl <sub>3</sub> ), HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pre-ox: K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ox: KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
C : O ratio	2.16	-	2.25	1.3	1.8
Reaction time	3-4 days	1-2 days	≈ 2 h	6 h pre- ox + 2 h ox	≈ 5 days
Intersheet spacing (Å)	5.95	6.23	6.67	6.9	8.3

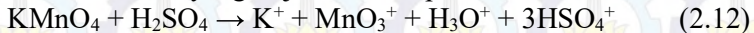
Sumber : Compton dan Nguyen, 2010

Grafit dicampurkan dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada temperatur 0°C. Kemudian penambahan KMnO<sub>4</sub> secara bertahap dalam keadaan diaduk dan temperatur campuran dijaga di bawah 10°C. Reaksi dari campuran terus berlangsung selama 2 jam dengan temperatur di bawah 10°C. Selanjutnya campuran diaduk di temperatur 35°C selama 1 jam, dan diencerkan dengan aquades. Penambahan air harus secara bertahap agar temperatur dapat dijaga di bawah 100°C karena penambahan air ke dalam asam sulfat akan melepaskan sejumlah panas. Setelah itu ditambahkan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% untuk mengurangi sisa KMnO<sub>4</sub>. Campuran tersebut akan melepaskan sejumlah besar gelembung dan campurannya akan berubah warna menjadi kuning cerah. Lalu campuran dicuci



dengan HCl 5% untuk menghilangkan ion-ion logam, dan diikuti pencucian dengan air DI untuk menghilangkan kandungan asam. Untuk memperoleh hasil yang berupa padatan maka campuran dikeringkan pada temperatur 60°C selama 24 jam (Wu, dkk., 2010)

Reaksi yang terjadi selama proses oksidasi adalah :



Permanganat adalah oksidator (dihydroxylations) berupa  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Reaksi  $\text{KMnO}_4$  dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  akan membentuk minyak berwarna merah tua. Aktivasi ion  $\text{MnO}_4^-$  yang sangat reaktif hanya terjadi pada kondisi asam, sesuai dengan reaksi (2.12) dan (2.13). Perubahan ion  $\text{MnO}_4^-$  menjadi  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  akan membantu oksidasi grafit, tetapi bentuk bimetal dari permanganat oksida dapat meledak jika dipanaskan melebihi temperatur 55°C. Tromel dan Russ telah membuktikan bahwa akan lebih reaktif terhadap oksida berikatan rangkap alifatik daripada rangkap aromatik (Dreyer, dkk., 2010).

### 2.3.3.2 Reduksi *Graphene* Oksida

Grafit oksida memiliki struktur berlapis yang sama seperti grafit, namun bidang dari atom karbon pada grafit oksida dihiasi oleh kelompok gugus oksigen, yang tidak hanya memperlebar jarak antar lapisan tetapi juga membuat lapisan atom hidrofilik. Maka lapisan teroksidasi ini dapat diperlebar jarak antar *layer*-nya dengan proses ultrasonikasi menghasilkan graphene oksida. Graphene oksida ini yang akan direduksi menjadi graphene dengan menghilangkan gugus fungsi oksigen dan memperbaiki strukturnya. Untuk memperbaiki cacat struktural dapat menggunakan dua metode, yaitu grafitisasi pada temperatur tinggi dan *epitaxial growth*; atau CVD pada daerah cacat dengan penambahan suplai karbon (Pei dan Cheng, 2012).



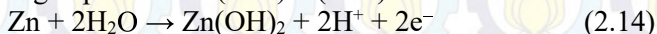
**Tabel 2.4** menunjukkan perbandingan pengaruh reduksi yang pernah dilakukan oleh beberapa peneliti.

**Tabel 2. 4** Perbandingan pengaruh metode reduksi GO

Referensi	Metode Reduksi	Bentuk	Rasio G/O	K (S/cm)
Stankovich S, dkk	Hidrazin Hidrat	Serbuk	10.3	2
Li D Muller, dkk	Reduksi hidrazin dalam kondisi koloid	Lembaran tipis (film)	-	72
Shin H-J, dkk	150 mM larutan NaBH <sub>4</sub> 2 jam	TCF ( <i>Thin Crystal Film</i> )	8.6	0.045
Fernandez Merino MJ, dkk	Vitamin C	Lembaran tipis ( <i>film</i> )	12.5	77
Pei S, dkk	Reduksi Hi 55%	Lembaran tipis ( <i>film</i> )	>14.9	298

Sumber : Pei dan Cheng, 2012

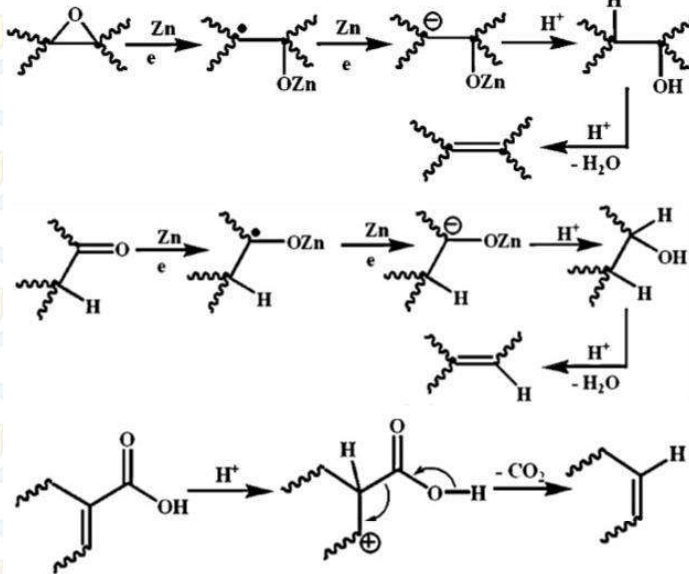
Geng, dkk (2012) dalam penelitiannya menyebutkan bahwa proses reduksi GO menggunakan serbuk Zn akan terjadi sesuai dengan persamaan (2.14) – (2.16).



Mekanisme ini diyakini melibatkan reduksi gugus fungsi oksigen dengan media Zn dalam kondisi asam dan penyusunan kembali ikatan atom  $\sigma$  pada struktur karbon. Deoksigenasi dari epoksi ke



olefin dapat disebabkan oleh beberapa reagen termasuk logam seperti Zn (**Gambar 2.11**).



**Gambar 2. 11** Proses reduksi gugus oksigen pada grafit oksida menggunakan serbuk Zn (Dey, dkk., 2012)

Beberapa literatur menyatakan dengan memperhatikan keberadaan Zn di dalam  $H_2SO_4$  sangat efektif untuk deoksigenasi epoksi baik secara langsung maupun bertahap. Deoksidasasi secara bertahap akan dilanjutkan dengan pembentukan gugus hidroksil. Di sisi lain, gugus karboksil akan tereduksi oleh Zn menjadi alkohol dalam media asam. Pertumbuhan gugus hidroksil melalui deoksigenisasi epoksi dan reduksi gugus karbonil dalam kondisi asam hingga menghasilkan olefin. Logam sulfat merupakan katalis dari proses dehidrasi alkohol. Proses dekarboksilasi dari asam karboksil dapat dikatalis oleh asam hingga menjadi olefin. Dekarboksilasi sangat menguntungkan karena terjadi perluasan konjugasi dalam struktur karbon (Dey, dkk.,2012).



### 2.3.3.3 Metode Hidrotermal

Dalam bukunya, Byrappa (2001) menjelaskan bahwa prinsip dasar dari proses hidrotermal adalah menghasilkan temperatur dan tekanan tinggi untuk melarutkan dan merekristalisasi material yang tidak bisa berlangsung pada kondisi normal. Untuk melakukan proses hidrotermal, diperlukan *autoclave* sebagai wadah sampel. Yang dapat dicapai dengan proses hidrotermal antara lain sintesis fasa baru atau stabilitasi dari kompleksitas baru; pertumbuhan kristal dari beberapa senyawa kimia; preparasi dari proses penghalusan material dan mikrokatalisis dengan ukuran dan morfologi yang presisi untuk aplikasi tertentu; pencucian bijih dalam ekstrasi logam; dan dekomposisi, alterasi, korosi, dan etsa.

Dalam penelitiannya, Zhou, dkk (2009) menyatakan bahwa dengan metode dehidrasi hidrotermal yang mudah, bersih, dan terkontrol dapat mengubah graphene oksida menjadi larutan graphene yang stabil. *Supercritical water* (SC) yang digunakan dalam proses hidrotermal dapat menjadi agen reduktor yang baik dan menjadi alternatif pelarut organik dalam kimia ramah lingkungan. Dalam proses hidrotermal, SC mampu mereduksi gugus fungsi oksigen dari GO dan memperbaiki struktur aromatikannya.

Keunggulan proses hidrotermal dikemukakan oleh Ha, Muralidharan, dan Kim (2009) yaitu proses sintesis mudah, pengontrolan bentuk dan ukuran serbuk, temperatur operasi yang rendah, homogenisasi tinggi, dan biaya operasional rendah.

### 2.3.4 Graphene sebagai Katalis Sel Bahan Bakar Metanol

Sebelumnya telah banyak dilakukan penelitian tentang pengaruh penambahan *graphene* pada katalis sel bahan bakar metanol, seperti pada **Tabel 2.5**.



LAPORAN TUGAS AKHIR  
 Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
 Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
 Kerja Direct Methanol Fuel Cell

**Tabel 2. 5** Penelitian tentang pengaruh penambahan *graphene* pada katalis sel bahan bakar metanol dengan beberapa macam sintesis

	Lei Zhao, dkk	Jing-Jing Lv, dkk	S.H. Hsieh, dkk
Tahun	2015	2014	2013
Material <i>graphene</i>	Grafit oksida dari modifikasi metode Hummer	<i>Graphene</i> oksida dari modifikasi metode Hummer	<i>Graphene</i> oksida dari modifikasi metode Hummer
Komposit	Pt & TiO <sub>2</sub>	Pd-Au	Pt
Metode	Proses <i>solvothermal</i> satu wadah Pt/ <i>graphene</i> -TiO <sub>2</sub> dengan kadar TiO <sub>2</sub> relatif terhadap massa 0, 20, 40, dan 60%	Proses <i>solvothermal</i> satu wadah Pd-Au/ <i>graphene</i>	Mencampur <i>graphene</i> oksida dengan H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> dengan EG lalu direfluks pada 120, 150, dan 180°C selama 3, 6, 12, dan 24 jam
Hasil	Kinerja terbaik untuk aktivitas dan stabilitas adalah Pt/ <i>graphene</i> -TiO <sub>2</sub> -40%. Aktivitas massa pada analisa CV: 423.3 A/g. Densitas daya maksimum	Aktivitas massa pada analisa CV: 14.6 mA/mg. ESA : 32.81 m <sup>2</sup> /g. Densitas arus : 2.94 mA/cm	Kondisi terbaik adalah temperatur reaksi 150°C selama 12 jam, konsentrasi H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> adalah 1g/L. ESA: 159.48 m <sup>2</sup> /g





---

pada DMFC  
adalah 12.04  
mW/cm<sup>2</sup>

---

Zhao, dkk (2015) dalam penelitiannya menyimpulkan bahwa katalis hibrida Pt/graphene-TiO<sub>2</sub> dapat disintesis dengan metode *solvothermal* satu wadah. Hasil pengujian elektrokimia menunjukkan bahwa katalis Pt/graphene-TiO<sub>2</sub> menunjukkan aktivitas 1.46 kali lebih tinggi untuk elektrooksidasi metanol dibandingkan Pt/graphene dan stabilitas katalis Pt/graphene-TiO<sub>2</sub> meningkat 15% dibandingkan dengan Pt/graphene. Pengujian *single fuel cell* menunjukkan densitas daya maksimum dari sel bahan bakar metanol langsung menggunakan Pt/graphene-TiO<sub>2</sub> sebagai katalis anoda meningkat sebesar 55% dari katalis Pt/graphene pada kondisi operasi yang sama. Kinerja elektrokimia secara signifikan meningkat karena interaksi logam pendukung yang kuat (*strong metal-support interaction*, SMSI) dan efek sinergitas. Pengujian elektrokimia juga dilakukan untuk menunjukkan pengaruh kadar TiO<sub>2</sub>. Pada Pt/graphene-TiO<sub>2</sub>-40% menunjukkan kinerja terbaik pada aktivitas elektrokimia dan stabilitas.

Jing-Jing Lv, dkk (2014) dalam penelitiannya melaporkan bahwa elektrokatalis Pd-Au/graphene oksida dapat disintesis dengan metode *solvothermal* satu wadah. Pengamatan TEM menunjukkan bahwa nanopartikel PdAu tersebar merata dengan ukuran yang lebih kecil pada permukaan graphene oksida. Hasil percobaan elektrokimia menunjukkan elektrokatalis PdAu/graphene oksida menghasilkan ESA sebesar 32.81 m<sup>2</sup>/g. Nilai yang dihasilkan ini lebih tinggi dari Pd *black* (99.9%wt) sebesar 10.61 m<sup>2</sup>/g, hal ini menunjukkan peningkatan aktivitas elektrokatalis Pd-Au /graphene oksida. Aktivitas katalitik menunjukkan untuk Pd-Au/graphene oksida sebesar 14.6 mA/mg lebih tinggi dari Pd *black* 2.8 mA/mg. Kemampuan



elektrokatalitik Pd-Au/*graphene* menghasilkan densitas arus sebesar 2.94 mA/cm.

Hsieh, dkk (2013) dalam penelitiannya melaporkan bahwa *graphene* diperoleh dengan reduksi lapisan tipis GO menggunakan natrium tetrahidridoborat. Kemudian katalis elektroda partikel Pt direduksi pada permukaannya di dalam etilena glikol dan diaplikasikan untuk DMFC. Pengamatan TEM menunjukkan bahwa nanopartikel Pt tersebar merata pada *nanoplates graphene*. Partikel katalis elektroda Pt dengan ukuran yang lebih kecil dan distribusi yang lebih baik pada permukaan *graphene* diperoleh dengan metode sintesis poliol dengan konsentrasi  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sebesar 1 g/L pada temperatur reaksi 150°C selama 12 jam. Nanokomposit Pt/*graphene* menunjukkan ESA lebih tinggi sebesar 159.48  $\text{m}^2/\text{g}$  dan toleransi yang lebih baik terhadap CO (1.45), dengan demikian menunjukkan aktivitas elektrokatalitik yang baik terhadap oksidasi metanol dan reduksi oksigen. Hasil ini disebabkan oleh kadar Pt yang sangat tinggi dan nanopartikel Pt tersebar merata pada lembaran nano *graphene*.

## 2.4 Teknologi *Sputtering*

Teknologi *sputtering* adalah suatu teknologi untuk membuat lapisan tipis dan modifikasi permukaan (*surface treatment*). Teknik ini merupakan pengembangan dari teknik *coating* yang sudah lazim digunakan. Kelebihan dari teknik *coating* adalah bahan yang akan dilapiskan/dideposisikan tidak harus dipanaskan sampai meleleh., sehingga sangat menguntungkan untuk mendeposisikan bahan-bahan yang mempunyai titik leleh tinggi. Hal ini sangat sulit dilakukan dengan teknik *coating*. Lebih kuat melekat karena atom-atomnya dapat masuk lebih dalam pada permukaan substrat, dengan demikian umur pakai semakin lama.

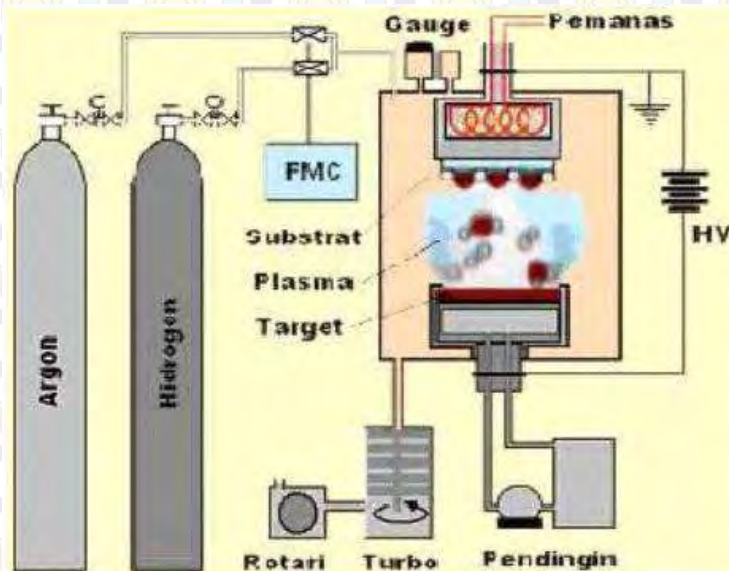
Pada dasarnya peralatan *sputtering* terdiri dari beberapa komponen, yaitu tabung plasma yang dilengkapi dengan

## LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell



elektrode, sistem sumber tegangan tinggi DC atau RF, sistem vakum, sistem masukan gas, sistem pemanas substrat dan pendingin target seperti ditunjukkan pada **Gambar 2.12**.



**Gambar 2.12** Skema diagram peralatan *sputtering* (Bagus Purnomo, Nur Wakhid, dan Muhammad Iqbal, 2014)

Jika antara elektroda (anoda dan katoda) dalam suatu tabung bertekanan rendah diberikan beda potensial, maka dalam ruangan antara elektroda akan dihasilkan suatu plasma. Dalam teknik *sputtering*, pada anoda dipasang substrat dan pada katoda dipasang target (suatu bahan padat yang akan dideposisikan pada permukaan substrat). Dalam teknik *sputtering* pada umumnya digunakan gas argon untuk proses vakum. Ketika ion-ion argon energi tinggi yang terbentuk dalam plasma bergerak ke arah target (katoda) dan menembak permukaan target, atom-atom bahan target akan terpercik keluar. Atom-atom hasil percikan tersebut



LAPORAN TUGAS AKHIR  
Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell

akan memancar ke segala arah dan selanjutnya terdeposisi pada permukaan substrat.

Dua kejadian penting yang merupakan prinsip dasar *sputtering*. Pertama yaitu terlemparnya atom-atom dari permukaan target akibat adanya perpindahan energi oleh ion-ion penumbuk berenergi tinggi. Terjadinya pertukaran momentum antara ion penumbuk dengan atom-atom target pada *sputtering* merupakan kejadian yang dapat menjelaskan proses terlemparnya atom-atom tersebut. Kedua, dalam tabung akan terlihat adanya suatu kilapan cahaya (*glow discharge*) yang merupakan terjadinya plasma secara kontinyu. Hal ini menunjukkan proses pendeposisian/pelapisan sedang berlangsung dalam tabung tersebut.



*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

## BAB III

### METODOLOGI

#### 3.1 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain:

1. Serbuk grafit
2. Air suling/aquades ( $H_2O$ )
3. Larutan asam sulfat 98% ( $H_2SO_4$ ) (SAP Chemical)
4. Serbuk natrium nitrat ( $NaNO_3$ ) (SAP Chemical)
5. Serbuk kalium permanganat ( $KMnO_4$ ) (SAP Chemical)
6. Larutan hidrogen peroksida 30% ( $H_2O_2$ ) (SAP Chemical)
7. Larutan asam klorida 37% ( $HCl$ ) (SAP Chemical)
8. Serbuk barium klorida ( $BaCl_2$ ) (SAP Chemical)
9. Serbuk Zn (Merck)
10. *Carbon cloth*
11. Batang karbon
12. Parafin
13. Lem *dexton* besi
14. *Shrinkage* isolasi
15. Tabung kaca reaksi

#### 3.2 Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain:

1. Neraca Analitik dari Mettler Toledo  
Alat ini berfungsi untuk menimbang massa serbuk grafit,  $NaNO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $BaCl_2$ , Zn, dan grafit oksida.
2. Gelas kimia/*beaker*  
Alat ini berfungsi sebagai wadah untuk aktivasi kimia dalam proses sintesis grafit oksida dan *graphene*.
3. Pipet tetes  
Pipet yang digunakan adalah pipet tetes untuk mengambil larutan.
4. Pengaduk/Spatula



Alat ini digunakan untuk mengaduk larutan.

5. *Hot plate* dengan *Magnetic Stirrer* dari Thermo Scientific  
Alat ini digunakan untuk proses pengadukan larutan dalam proses sintesis grafit oksida dan *graphene*.
6. *Furnace* dari Thermolyne  
Alat ini digunakan untuk proses pemanasan seperti proses *drying* pada sintesis grafit oksida dan hidrotermal pada sintesis *graphene*.
7. *Ultrasonic Cleaner* dari Krisbow  
Alat ini digunakan untuk homogenisasi dan pengelupasan lembaran grafit oksida menjadi *graphene* oksida.
8. *Autoclave*  
Alat ini digunakan untuk proses hidrotermal dalam proses sintesis *graphene*.
9. *Ice Bath*  
Alat ini digunakan untuk tempat peletakan es selama pembuatan grafit oksida.
10. *Centrifuge*  
Alat ini digunakan untuk mengatur dan memisahkan partikel terdispersi.
11. Tabung *centrifuge*  
Alat ini digunakan sebagai wadah untuk larutan dalam proses *centrifuge*.
12. *Magnetic Sputtering*  
Alat ini digunakan untuk mendeposisikan Pd-Au dalam substrat *carbon cloth/graphene*.
13. Instrumen Pengujian
  - a. *X-Ray Diffraction* (XRD) dari PANalytical  
Alat ini digunakan untuk mengkarakterisasi senyawa kimia dan struktur kristal dari material grafit, grafit oksida, *graphene*, dan Pd-Au/*Graphene*.



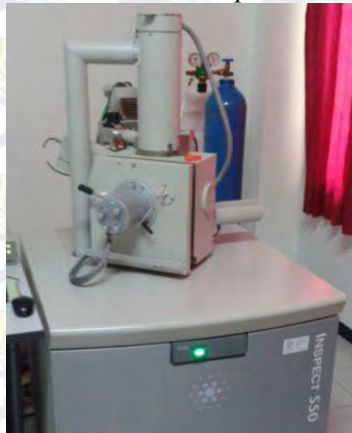
LAPORAN TUGAS AKHIR  
Analisis Pengaruh Massa Zinc Pada Sintesis Material  
Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk  
Kerja Direct Methanol Fuel Cell



**Gambar 3. 1** X-Ray Diffraction (XRD) dari PANalytical

b. Scanning Electron Microscopy (SEM) dari Fei INSPECT S50

Alat ini digunakan untuk mengetahui morfologi dan ukuran partikel dari Pd-Au/Graphene.



**Gambar 3. 2** Scanning Electron Microscopy (SEM) dari Fei INSPECT S50

c. Cyclic Voltamograms (CV)





Alat ini digunakan untuk mengetahui luas permukaan elektrokimia aktif dari Pd-Au/*Graphene*.

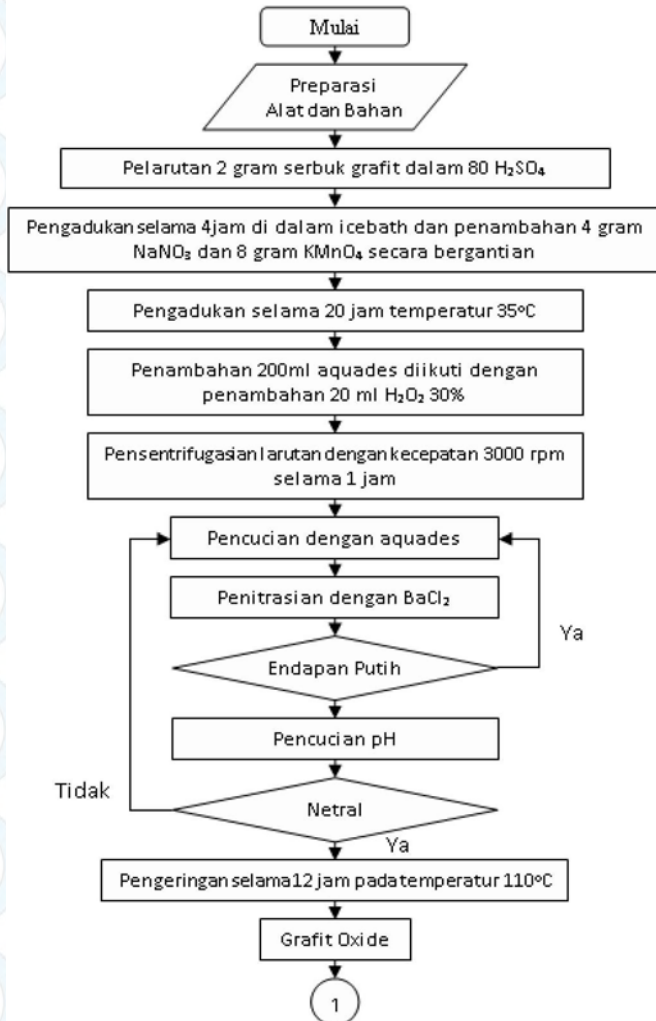


**Gambar 3. 3** Instrumen *Cyclic Voltamgrams (CV)*



### 3.3 Diagram Alir Penelitian

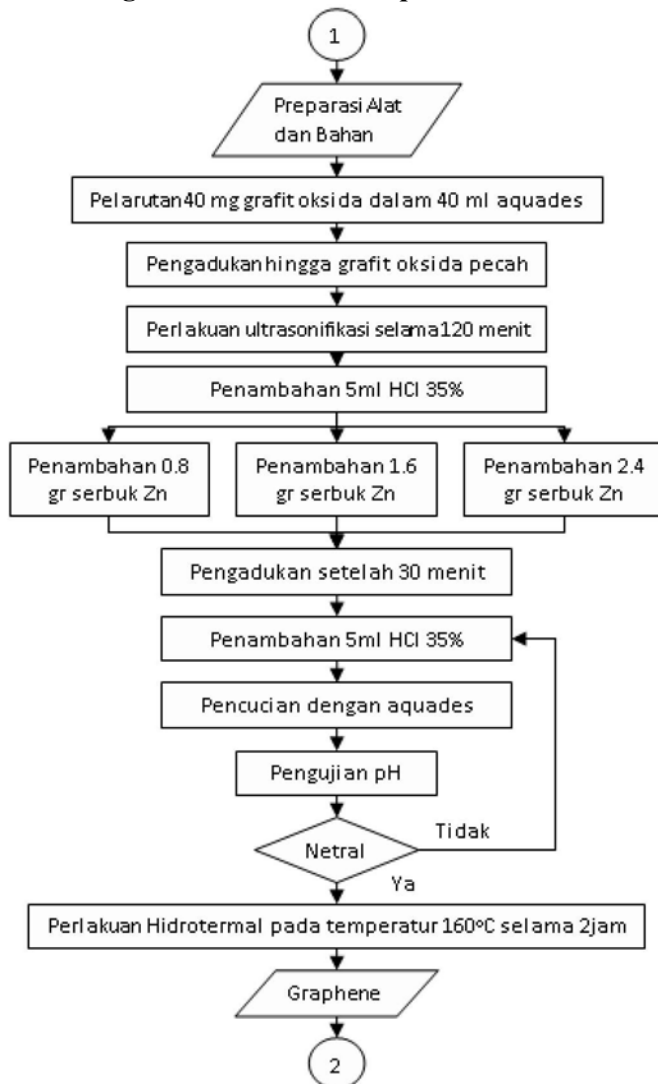
#### 3.3.1 Diagram Alir Sintesis Grafit Oksida



Gambar 3. 4 Sintesis Grafit Oksida



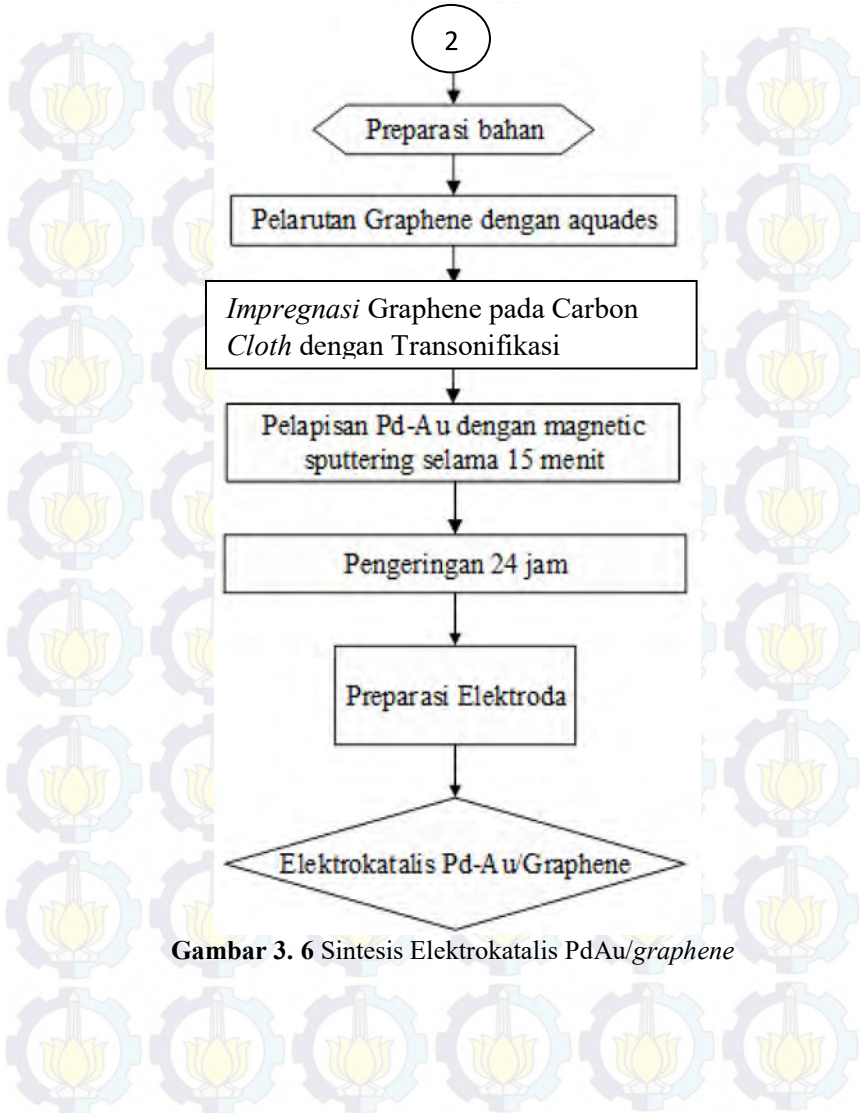
### 3.3.2 Diagram Alir Sintesis *Graphene*



Gambar 3. 5 Sintesis *Graphene*



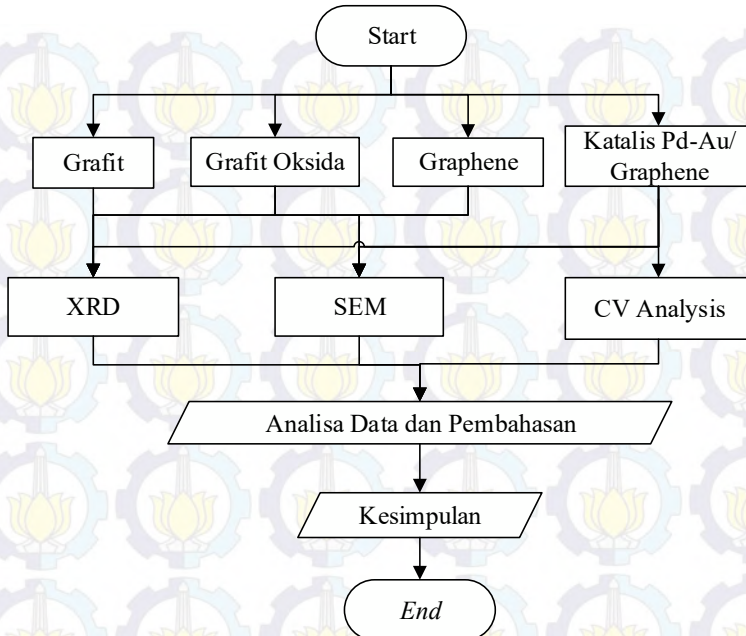
### 3.3.3 Diagram Alir Sintesis Elektrokatalis Pd-Au/Graphene



Gambar 3. 6 Sintesis Elektrokatalis PdAu/graphene



### 3.3.4 Diagram Alir Pengujian



Gambar 3. 7 Pengujian Elektrokatalis PdAu/graphene

## 3.4 Metoda Penelitian

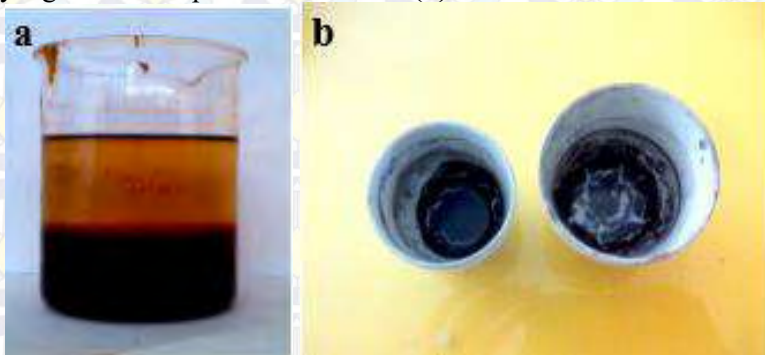
Dalam penelitian ini, dilakukan 3 tahapan dalam pembentukan elektrokatalis PdAu/graphene yang diantaranya adalah sintesis grafit oksida, sintesis graphene oksida, dan sintesis elektrokatalis Pd-Au/graphene.

### 3.4.1 Sintesis Grafit Oksida

Sintesis grafit oksida dimulai dengan melarutkan 2 gram grafit ke dalam 80 ml asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 98% dengan mengaduk di dalam *ice bath* selama 1 jam. Lalu menambahkan 4 gram  $\text{NaNO}_3$  dan 8 gram  $\text{KMnO}_4$  secara bergantian dan bertahap selama selang waktu 2.5 jam dan selama setengah jam berikutnya tetap mengaduk larutan agar homogen. Proses selanjutnya adalah



pengadukan selama 20 jam dan temperatur diatur  $35^{\circ}\text{C}$  pada *magnetic stirrer* dan dilakukan penambahan aquades 200 ml. Setelah dilakukan proses pengadukan selama 24 jam, 20 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  kadar 30% ditambahkan pada larutan sehingga larutan berubah menjadi warna kuning, dan kembali mengaduk selama 1 jam agar larutan menjadi homogen. Proses selanjutnya adalah memindahkan larutan dalam tabung *centrifuge* dan dimasukkan pada mesin *centrifuge* selama 1 jam dengan kecepatan 3000 rpm untuk memisahkan endapan dan cairan. Setelah itu larutan terpecah menjadi dua yaitu endapan dan cairan berwarna bening, endapan diambil dan diletakkan pada gelas kimia/*beaker*. Endapan dicuci dengan HCl 5%, proses mencuci larutan selanjutnya menggunakan aquades secara berulang kali seperti yang dihasilkan pada **Gambar 3.8 (a)**. Proses pencucian dengan aquades ini dilakukan hingga larutan tidak menimbulkan endapan putih (mengindikasikan adanya ion sulfat) saat dititrasi dengan  $\text{BaCl}_2$ , dan memiliki pH netral saat dilakukan pengujian pH. Selanjutnya mengeringkan larutan grafit oksida pada temperatur  $110^{\circ}\text{C}$  selama 12 jam di dalam *furnace*. Proses sintesis ini menghasilkan grafit oksida berbentuk lembaran kering seperti yang dihasilkan pada **Gambar 3.8 (b)**.

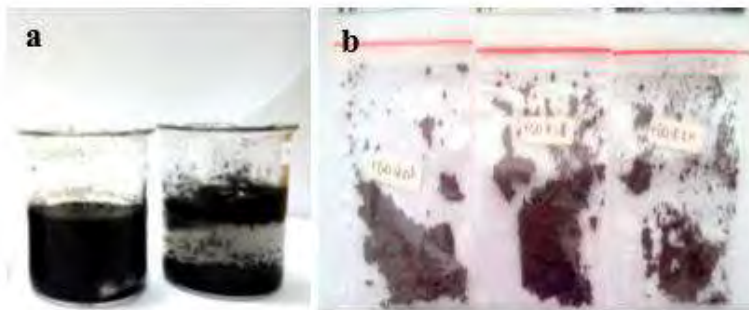


**Gambar 3. 8** (a) Larutan grafit oksida sebelum *drying* (b) Grafit oksida setelah proses *drying*



### 3.4.2 Sintesis *Graphene*

Sintesis *graphene* dimulai dengan melarutkan 40 mg lembaran grafit oksida ke dalam 40 ml aquades menggunakan *magnetic stirrer*. Setelah itu dilakukan proses pemecahan larutan grafit oksida menggunakan *ultrasonic cleaner* selama 90 menit menjadi *graphene* oksida. Kemudian menambahkan 5 ml HCl 37% ke dalam larutan *graphene* oksida untuk membuat suasana asam dalam larutan. Proses selanjutnya adalah menambahkan reduktor serbuk Zn, dengan variasi yang digunakan yakni 0.8 gram, 1.6 gram, dan 2.4 gram. Reduksi menggunakan serbuk Zn menimbulkan adanya gelembung-gelembung, setelah gelembung hilang ditambahkan 5 ml HCl 37%, dan diperoleh *reduced graphene oxide* (rGO) seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 3.9 (a)**. Spesimen dicuci dengan menggunakan aquades hingga pH normal dan dilakukan proses hidrotermal selama 12 jam pada temperatur 110°C. Proses sintesis ini menghasilkan *graphene* seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 3.9 (b)**.



**Gambar 3.9** (a) *Graphene* oksida setelah reduksi oleh Zn (b) *Graphene* setelah proses hidrotermal

### 3.4.3 Sintesis Elektrokatalis Pd-Au/*Graphene*

#### 3.4.3.1 Pembentukan Elektrokatalis Pd-Au/*Graphene*

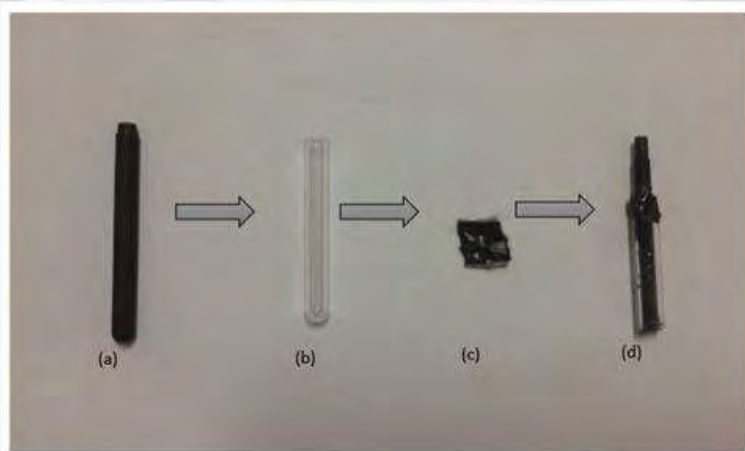
Pembentukan elektrokatalis Pd-Au/*Graphene* dilakukan dengan metode *sputtering*. Proses *impregnasi graphene* pada *carbon cloth* dengan cara ultrasoinifikasi yaitu *carbon cloth*



dicelupkan pada larutan *graphene* (dilarutkan dengan aquades) lalu dilakukan ultrasonifikasi selama 1 jam pada mesin ultrasonik. Kemudian dideposisikan logam Pd-Au pada spesimen menggunakan *magnetic sputtering* selama 15 menit. Kemudian spesimen dikeringkan menggunakan *furnace* dengan temperatur operasi 60°C selama 1 jam untuk membentuk elektrokatalis Pd-Au/*Graphene*.

### 3.4.3.2 Pembentukan Elektroda CV

Preparasi elektroda yang digunakan pada pengujian CV dapat dilihat pada **Gambar 3.10** berikut ini.



**Gambar 3. 10** Gambar preparasi elektroda untuk pengujian CV

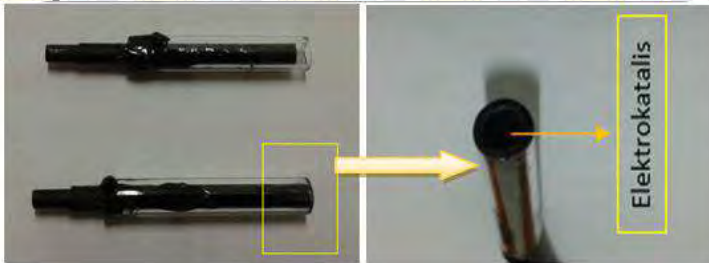
Menyiapkan batang karbon dari baterai ukuran AAA yang berdiameter 0,58 cm dengan panjang 4.45 cm. Kemudian batang karbon tersebut dibungkus menggunakan kabel shrinkage diameter 5 cm seperti pada **Gambar 3.10 (a)**, selanjutnya dimasukkan kedalam tabung kaca diameter 0,6 cm pada **Gambar 3.10 (b)** dengan menyisihkan sedikit ruang untuk spesimen elektrokatalis carbon cloth-graphene-PdAu, lalu diberikan lem secukupnya agar batang karbon melekat sepenuhnya pada tabung





kaca. Lalu elektrokatalis PdAu/*graphene* pada **Gambar 3.10 (c)** dipotong kecil-kecil, dicampur dengan parafin 5% dipanaskan pada temperatur 160°C, kemudian dipekatkan ke dalam sisa tabung kaca yang tidak diisi oleh batang karbon pada bagian bawah seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 3.10 (d)**.

Berikut adalah gambar perbesaran dari elektroda sebelum dan sesudah diberikan elektrokatalis PdAu/Graphene. Dapat dilihat pada **Gambar 3.11**.



**Gambar 3.11** Perbesaran elektroda sebelum dan sesudah diberikan elektrokatalis.

### 3.4.4 Pengujian

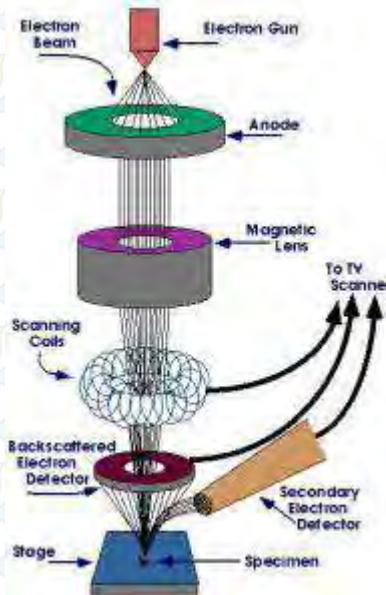
Untuk mengetahui karakterisasi dan kinerja dari elektrokatalis Pd-Au/*Graphene* yang dihasilkan, maka dilakukan empat pengujian, diantaranya adalah *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-Ray Diffraction* (XRD), pengukuran *Cyclic Voltammetry* (CV), dan *Single Fuel Cell Test*.

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

*Scanning Electron Microscopy* (SEM) adalah tipe mikroskop elektron yang menghasilkan gambar dari suatu sampel dengan memindainya menggunakan pancaran elektron. Elektron berinteraksi dengan atom di dalam sampel sehingga menghasilkan berbagai sinyal yang menghasilkan informasi tentang topografi permukaan dan komposisi dari sampel. Sampel yang digunakan merupakan material konduktor, jika tidak konduktor maka akan dikonduksikan dengan lembaran karbon. SEM dapat



memperbesar gambar hingga perbesaran 100.000 kali karena memiliki resolusi mencapai 1,5 nm pada 30 kV.



**Gambar 3. 12** Skema Kerja SEM

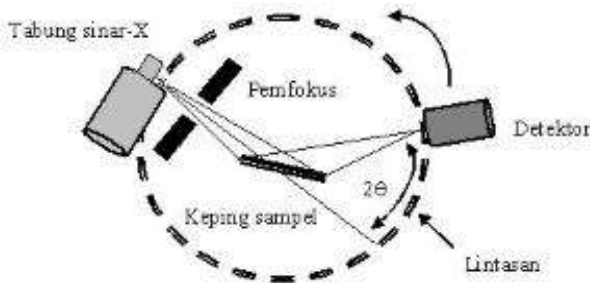
Prinsip kerja SEM ini ditunjukkan pada **Gambar 3.12** dimana berkas elektron yang dihasilkan oleh *electron gun* menyapu permukaan sampel. Pada saat elektron berinteraksi dengan sampel, maka akan dihasilkan *secondary electron* (SE), elektron ini masuk ke dalam detektor dan diubah menjadi sinyal listrik yang menghasilkan gambar pada layar monitor. Sinyal keluaran dari detektor ini berpengaruh terhadap intensitas cahaya di dalam tabung monitor, karena jumlah cahaya yang dipancarkan oleh monitor sebanding dengan jumlah elektron yang berinteraksi dengan sampel. Hasil yang ditampilkan dengan *secondary electron* ini adalah topografi permukaan sampel. Sedangkan untuk mengamati fasa-fasa, dilakukan dengan *backscattered electron* (BE). BE memberikan perbedaan kehitaman gambar



berdasarkan nomor atom ( $Z$ ) dari unsur-unsur fasa yang ada pada sampel. Bahan dengan nomor atom yang besar, akan tampak lebih terang dibanding bahan dengan nomor atom yang lebih kecil.

#### 3.4.4.2 X-Ray Diffraction (XRD)

Salah satu teknik yang digunakan untuk menentukan struktur suatu padatan kristalin adalah metode difraksi sinar-X serbuk (X-ray powder diffraction) yang ditunjukkan pada **Gambar 3.13**.



**Gambar 3. 13 Metode Difraksi Sinar-X**

Sinar-X menembak sampel padatan kristalin, kemudian mendifraksikan sinar ke segala arah dengan memenuhi Hukum Bragg. Detektor bergerak dengan kecepatan sudut yang konstan untuk mendeteksi berkas sinar-X yang didifraksikan oleh sampel. Sampel serbuk atau padatan kristalin memiliki bidang-bidang kisi yang tersusun secara acak dengan berbagai kemungkinan orientasi, begitu pula partikel-partikel kristal yang terdapat di dalamnya. Setiap kumpulan bidang kisi tersebut memiliki beberapa sudut orientasi tertentu sehingga difraksi sinar-X memenuhi Hukum Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

dimana,

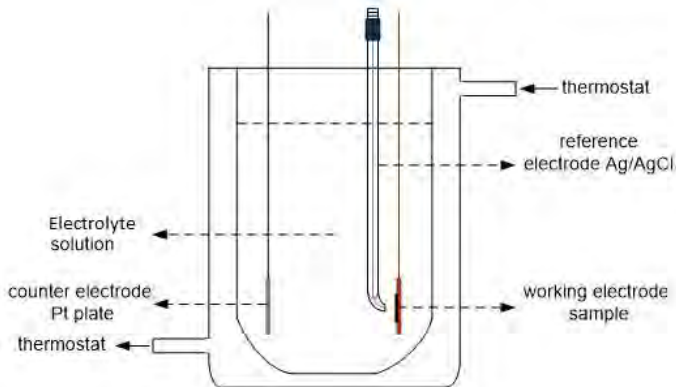


- $n$  = orde difraksi (1,2,3,...)  
 $\lambda$  = panjang sinar-X  
 $d$  = jarak kisi  
 $\theta$  = sudut difraksi

Bentuk keluaran dari difraktometer dapat berupa data analog atau digital. Rekaman data analog berupa grafik garis-garis yang terekam per menit sinkron, dengan detektor dalam sudut  $2\theta$  per menit, sehingga sumbu-X setara dengan sudut  $2\theta$ . Sedangkan rekaman digital menginformasikan intensitas sinar-X terhadap jumlah intensitas cahaya per detik.

### 3.4.4.3 Cyclic Voltammetry (CV)

Tujuan pengujian CV pada material elektrokatalis ini yaitu untuk mengetahui nilai kapasitansi spesifik dan nilai ECSA pada larutan elektrolit KOH 1M dan kemampuan metanol dalam oksidasi pada larutan elektrolit  $\text{CH}_3\text{OH-KOH}$  1M.



Gambar 3. 14 Sel Standar 3 Elektroda

#### a. Pembuatan Larutan Elektrolit KOH 1M

Proses pembuatan larutan elektrolit KOH 1M dapat dituliskan sebagai berikut.

- 1) Menimbang massa KOH sebanyak 5.6 gram.



- 2) Melarutkan 5.6 gram KOH dalam aquades 100 ml.
- 3) Mengaduk dengan menggunakan spatula hingga larutan homogen.

**b. Pembuatan Larutan Elektrolit CH<sub>3</sub>OH-KOH 1M**

Proses pembuatan larutan elektrolit CH<sub>3</sub>OH-KOH 1M dapat dituliskan sebagai berikut.

- 1) Mengukur volume CH<sub>3</sub>OH sebanyak 4 ml ke dalam gelas ukur
- 2) Menuang 4 ml CH<sub>3</sub>OH ke dalam gelas kimia
- 3) Melarutkan 4 ml CH<sub>3</sub>OH dalam KOH 1M hingga volume mencapai 100 ml.
- 4) Mengaduk dengan menggunakan spatula hingga larutan homogen.

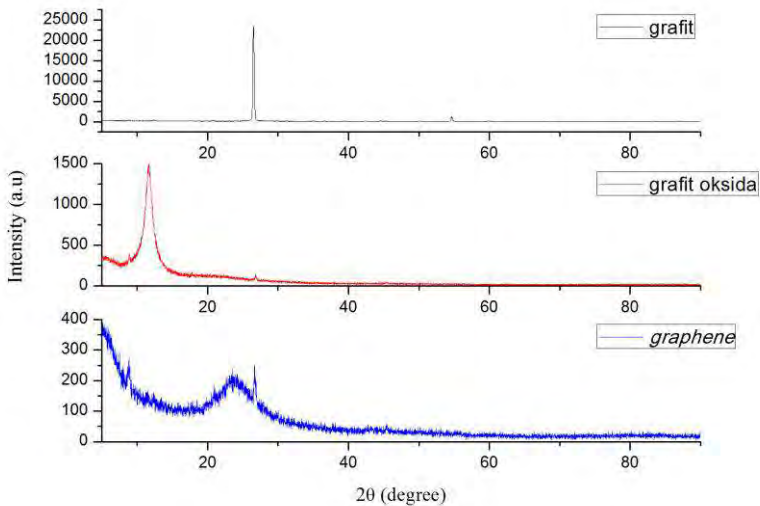
## BAB IV

### ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Pengujian X-Ray Diffraction (XRD)

Pengujian XRD ini dilakukan untuk mengamati struktur dari grafit, grafit oksida, *graphene*, serta elektrokatalis Pd-Au/*Graphene*. Pengujian dilakukan dengan menggunakan instrumen XRD Philip Analitical dengan parameter sudut  $2\theta = 5^\circ - 90^\circ$  dengan panjang gelombang Cu-K $\alpha$  1.54 Å.

Perbandingan hasil XRD antara grafit, grafit oksida, dan *graphene* dapat dilihat pada **Gambar 4.1**.



**Gambar 4. 1** Perbandingan pola hasil XRD dari grafit, grafit oksida, *graphene*

Pada **Gambar 4.1** mulanya grafit memiliki puncak (002) yang sangat tajam pada  $2\theta = 26.50^\circ$ . Hal ini menunjukkan kristalinitas grafit yang sangat baik. Grafit ini memiliki struktur kristal



heksagonal (JCPDS 03-065-6212). Kemudian setelah dilakukan proses oksidasi dari grafit menjadi grafit oksida, puncak (002) berganti sepenuhnya menjadi puncak (001) pada  $2\theta = 11.67^\circ$  dengan intensitas yang lebih menurun dari grafit. Hal ini mengindikasikan adanya gugus-gugus fungsional oksigen akibat proses oksidasi dalam struktur grafit. Gugus-gugus tersebut membuat lapisan atom hidrofilik yang mengakibatkan grafit oksida menjadi mudah larut dalam air (Pei, 2012). Puncak grafit oksida yang dihasilkan ini tidak berbeda jauh dengan hasil pengujian XRD oleh Januardana, dkk (2015) yang menghasilkan puncak (001) pada  $2\theta = 11.28^\circ$ .

Selanjutnya dilakukan proses reduksi dengan menggunakan agen pereduksi Zn untuk memperoleh *graphene*. Pada pola hasil XRD terlihat bahwa puncak (001) pada  $2\theta = 11.67^\circ$  tidak terbentuk lagi, melainkan terbentuk puncak (002) baru pada  $2\theta = 23.49^\circ$  dengan intensitas menurun dari grafit oksida. Bentuk profil puncak yang lebar menunjukkan *graphene* mempunyai struktur kristal amorf. Perbandingan hasil XRD dari grafit, grafit oksida, dan *graphene* ditabulasikan pada **Tabel 4.1**.

**Tabel 4. 1** Perbandingan hasil XRD dari grafit, grafit oksida, dan *graphene*

Sampel	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{\text{spacing}}$ ( $\text{\AA}$ )	Intensitas
Grafit	26.50	3.36	23408
Grafit Oksida	11.67	7.57	1513
<i>Graphene</i>	23.49	3.78	222

Perhitungan jarak antar layer ( $d_{\text{spacing}}$ ) dari grafit, grafit oksida, *graphene* dapat dilakukan dengan menggunakan hukum Bragg yang ditunjukkan pada persamaan 4.1. Hal ini bertujuan untuk mengetahui bagaimana pengaruh variasi massa reduktor Zn 0.8, 1.6, dan 2.4 gram terhadap jarak antar layer *graphene*.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.1)$$

dimana,

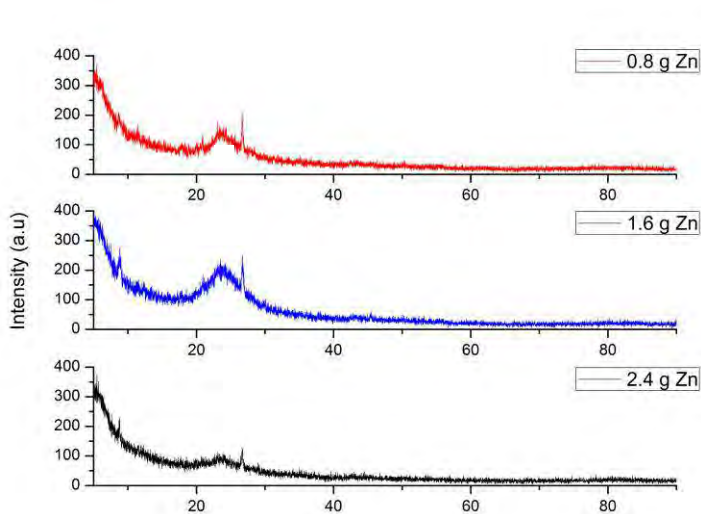


$d$  = jarak antar layer ( $\text{\AA}$ )

$\lambda$  = panjang gelombang ( $1.54 \text{ \AA}$ )

$\theta$  = sudut difraksi ( $^\circ$ )

Pada **Tabel 4.1** terlihat bahwa terjadi peningkatan jarak antar layer dari grafit ke grafit oksida. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, hal ini disebabkan karena terbentuknya gugus fungsional oksigen akibat proses oksidasi dalam struktur grafit. Selanjutnya pada *graphene*, terjadi penurunan jarak antar layer yang nilainya mendekati grafit. Hal ini mengindikasikan bahwa proses reduksi telah berhasil dengan menghilangnya gugus fungsional oksigen.



**Gambar 4.2** Kurva hasil XRD pada *graphene* dengan variasi massa Zn 0.8 gr, 1.6 gr, dan 2.4 gr

**Gambar 4.2** menunjukkan kurva hasil XRD pada *graphene* akibat pengaruh variasi massa Zn sebagai agen pereduksi. Hasil pengujian difraksi untuk massa 0.8 gram Zn memiliki puncak difraksi  $2\theta = 23.44^\circ$  yang mengindikasikan





proses reduksi dari grafit oksida menjadi *graphene* berhasil dilakukan. Tetapi variasi 0.8 gram Zn ini memiliki puncak difraksi lain pada  $2\theta = 26.66^\circ$  yang mengindikasikan masih adanya grafit yang belum tereduksi. Kemudian pada massa 1.6 gram Zn memiliki puncak difraksi  $2\theta = 23.49^\circ$  yang mengindikasikan proses reduksi dari grafit oksida menjadi *graphene* berhasil dilakukan. Tetapi variasi massa Zn 1.6 gram ini juga memiliki puncak difraksi lain pada  $2\theta = 8.81^\circ$  yang mengindikasikan masih adanya grafit oksida yang belum tereduksi. Selain itu juga terdapat puncak difraksi lain pada  $2\theta = 26.83^\circ$  yang mengindikasikan masih adanya grafit yang belum tereduksi. Selanjutnya pada massa Zn 2.4 gram memiliki puncak difraksi  $2\theta = 23.26^\circ$  yang mengindikasikan proses reduksi dari grafit oksida menjadi *graphene* berhasil dilakukan. Tetapi variasi 2.4 gram Zn ini juga memiliki puncak difraksi lain pada  $2\theta = 8.76^\circ$  yang mengindikasikan masih adanya grafit oksida yang belum tereduksi. Selain itu juga terdapat puncak difraksi lain pada  $2\theta = 26.68^\circ$  yang mengindikasikan masih adanya grafit yang belum tereduksi. Adanya grafit yang tersisa ini disebabkan oleh proses pencucian pada sintesis grafit oksida yang belum bersih. Sedangkan adanya grafit oksida yang tersisa ini disebabkan oleh waktu reaksi reduksi grafit oksida menjadi *graphene* kurang lama sehingga reaksinya tidak berlangsung sempurna. Hasil XRD pada *graphene* dengan variasi massa Zn ditabulasikan pada **Tabel 4.2**.

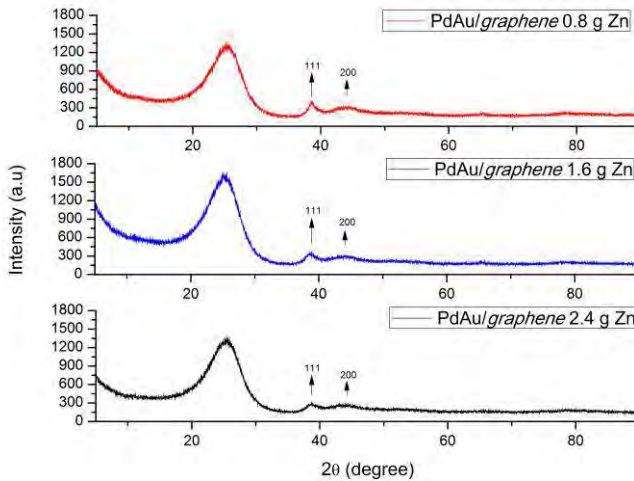
**Tabel 4. 2** Hasil XRD pada *graphene* dengan variasi massa Zn

Sampel	Massa Zn (gram)	$d_{\text{spacing}}$ (Å)	Intensitas
<i>Graphene</i>	0.8	3.79	149
	1.6	3.78	222
	2.4	3.82	112

Pada **Tabel 4.2** menunjukkan pada variasi massa 1.6 gram menghasilkan  $d_{\text{spacing}}$  yang kecil, yang mengindikasikan *grafit*



oksida berhasil tereduksi dengan menghilangkan gugus-gugus oksigen di dalamnya. Nilai intensitas XRD yang semakin tinggi menunjukkan kristalinitas yang semakin baik (Hye-Min Yoo, 2011). Dari ketiga variasi massa reduktor tersebut, 1.6 gram Zn menghasilkan intensitas tertinggi. Sehingga dalam hal ini variasi 1.6 gram Zn menghasilkan kristalinitas terbaik dari variasi massa reduktor yang lain.



**Gambar 4.3** Kurva hasil XRD pada elektrokatalis PdAu/*graphene* dengan variasi massa Zn 0.8 g, 1.6 g, dan 2.4 g

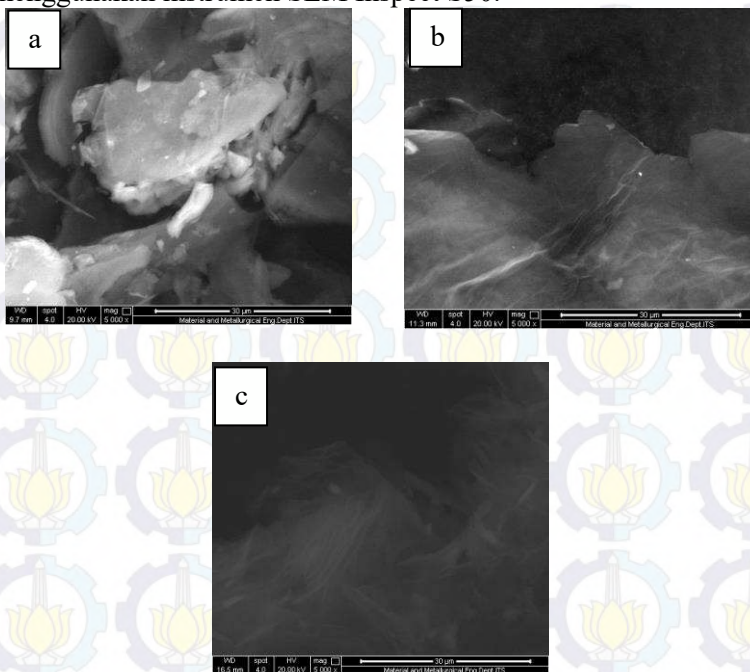
**Gambar 4.3** menunjukkan hasil XRD pada material elektrokatalis PdAu/*graphene* dengan variasi massa Zn. Dengan penambahan PdAu sebagai elektrokatalis dapat meningkatkan nilai intensitas sehingga kristalinitas *graphene* semakin baik. Selain itu pada hasil XRD **Gambar 4.3**, tidak ditemukannya adanya puncak grafit dan grafit oksida pada material elektrokatalis PdAu/*graphene* ini. ini disebabkan karena saat sintesis elektrokatalis PdAu/*graphene* menggunakan proses ultrasonifikasi. Proses ultrasonifikasi ini berperan dalam memecah grafit oksida menjadi *graphene* oksida.



PdAu merupakan jenis paduan biner *solid solution* dimana atom Pd masuk ke dalam kisi atom Au. Sehingga pada pengujian XRD yang ditunjukkan **Gambar 4.3** hanya terbaca matriks Au. Dalam hal ini semua variasinya menghasilkan puncak difraksi  $2\theta$  yang sama. Untuk puncak pertama Au (111) ditunjukkan pada  $2\theta = 38.18^\circ$  dan untuk puncak kedua Au (200) pada posisi  $2\theta = 44.39^\circ$  dengan struktur kristal berbetuk kubik (JCPDS 00-004-0784).

#### 4.2 Pengujian Scanning Electron Microscopy (SEM)

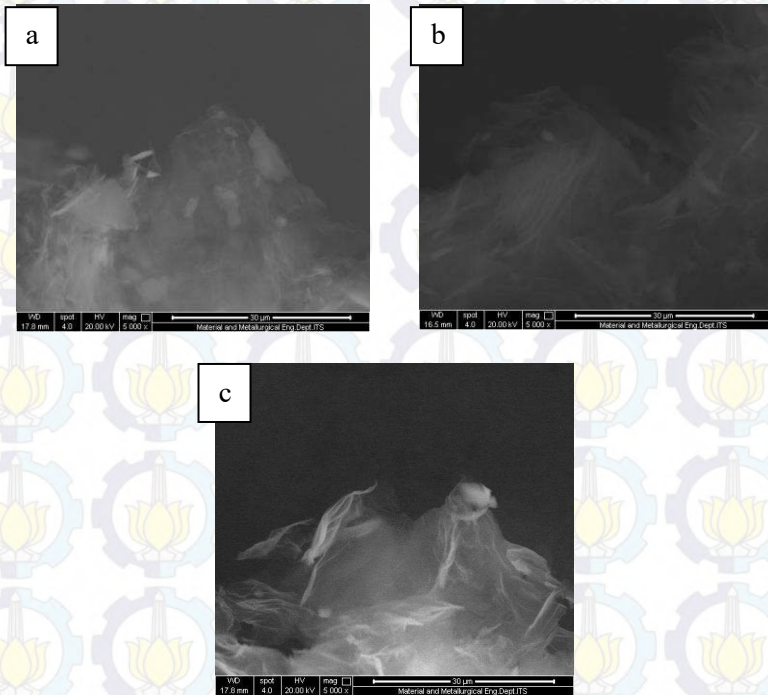
Pengujian SEM ini dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan dari grafit, grafit oksida, *graphene*, serta elektrokatalis Pd-Au/*Graphene*. Pengujian dilakukan dengan menggunakan instrumen SEM Inspect S50.



**Gambar 4. 4** Perbandingan hasil SEM perbesaran 5000x antara (a) grafit (b) grafit oksida (c) *graphene*



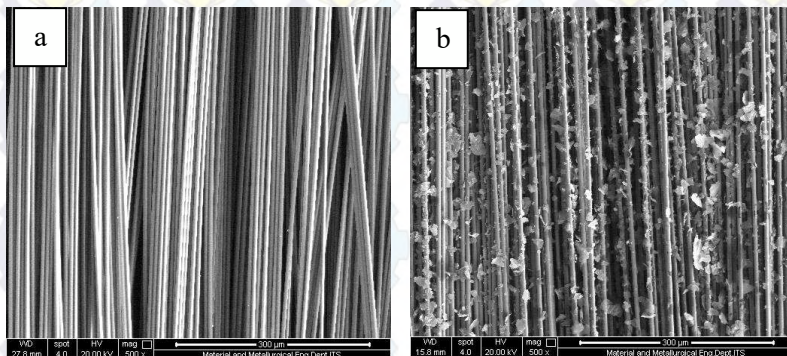
Morfologi dari grafit sebagai bahan dasar proses sintesis hingga menjadi *graphene* ditunjukkan pada **Gambar 4.4**. Pada **Gambar 4.4 (a)** dapat dilihat bahwa grafit memiliki morfologi dengan bentuk serpihan-serpihan (*flakes*) yang tersebar tidak merata. Kemudian setelah dilakukan proses oksidasi dari grafit menjadi grafit oksida, morfologi berubah bentuk menjadi lembaran-lembaran yang menumpuk sehingga terlihat tebal yang ditunjukkan pada **Gambar 4.4 (b)**. Setelah dilakukan proses reduksi, grafit oksida berubah menjadi *graphene*. Pada **Gambar 4.4 (c)** nampak morfologi yang terbentuk berupa lembaran-lembaran sangat tipis karena adanya pengelupasan dari grafit oksida.



**Gambar 4.5** Perbandingan hasil SEM *graphene* perbesaran 5000x dengan massa reduktor Zn (a) 0.8 g (b) 1.6 g dan (c) 2.4 g



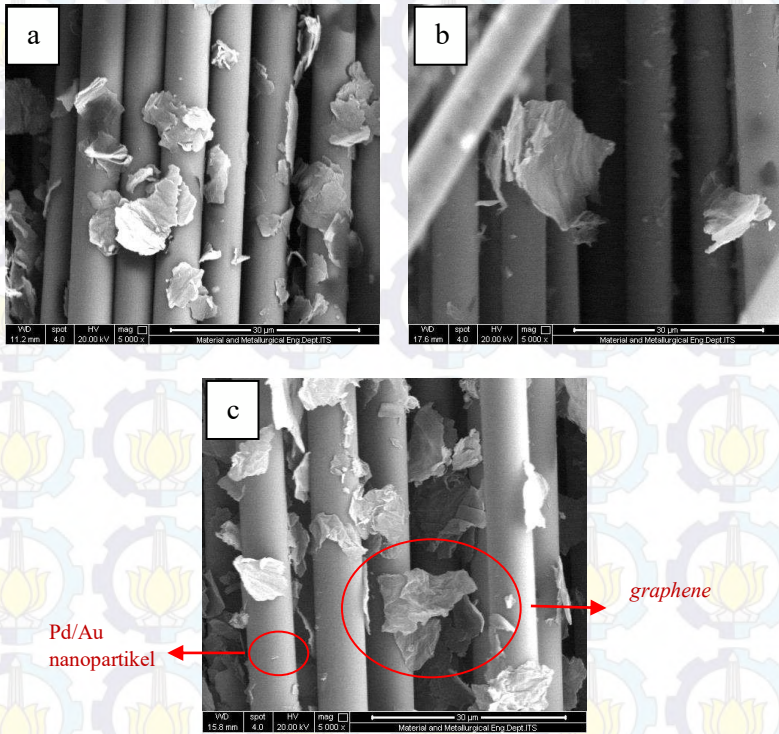
Pengaruh penggunaan variasi massa zinc sebagai agen pereduksi Zn memberikan pengaruh pada morfologi yang terbentuk. Perbandingan morfologi hasil reduksi dengan variasi massa Zn sebesar 0.8 gram, 1.6 gram, dan 2.4 gram ditunjukkan pada **Gambar 4.5**. Pada perbesaran 5000x terlihat bahwa variasi massa reduktor Zn memperlihatkan bentuk morfologi yang sama yaitu berupa lembaran *graphene*. **Gambar 4.5 (a)** pada massa reduktor Zn 0.8 g terlihat adanya lembaran *graphene* yang terbentuk sedikit tebal yang memiliki kecenderungan *multiple layer graphene*. Untuk **Gambar 4.5 (b)** dengan massa reduktor Zn 1.6 g terlihat lembaran *graphene* yang terbentuk sangat tipis yang memiliki kecenderungan *few layer graphene*. Sedangkan **Gambar 4.5 (c)** untuk massa reduktor Zn 2.4 g terlihat bahwa lembaran *graphene* yang terbentuk sangat tebal yang memiliki kecenderungan *multiple layer graphene*. Dalam hal ini kualitas *graphene* terbaik pada variasi 1.6 g Zn. Hal ini mengacu pada landasan sebelumnya bahwa grafit terbentuk atas lembaran-lembaran *graphene* (Terrones, 2010). Semakin tipis lembaran *graphene* yang dihasilkan maka semakin mendekati sifat *pure graphene*.



**Gambar 4. 6** Hasil SEM perbesaran 200x (a) *carbon cloth* (b) *carbon cloth* yang telah terdeposit *graphene*



**Gambar 4.6** menunjukkan perbedaan antara *carbon cloth* sebelum dan sesudah terdeposit oleh *graphene*. **Gambar 4.6 (a)** menunjukkan bahwa morfologi *carbon cloth* berbentuk serat karbon. Sedangkan **Gambar 4.6 (b)** menunjukkan bahwa *graphene* yang dilarutkan ke dalam aquades dapat menempel pada *interface* dari *carbon cloth*.

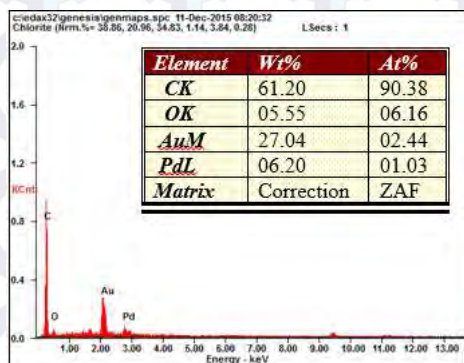
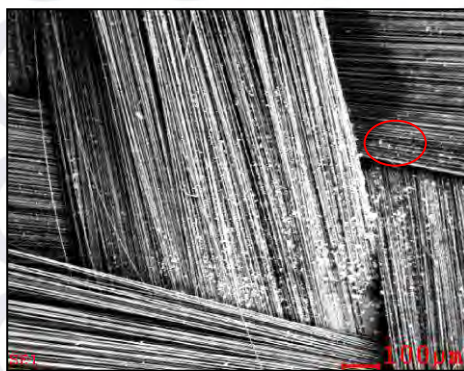


**Gambar 4.7** Hasil SEM perbesaran 5000x pada elektrokatalis PdAu/*graphene* dengan massa reduktor Zn (a) 0.8g (b) 1.6g dan (c) 2.4g

Pada **Gambar 4.7** menunjukkan persebaran *graphene* dan PdAu yang terdeposit pada *carbon cloth*. Persebaran *graphene* pada **Gambar 4.7 (a)** untuk variasi 0.8 g Zn dan



**Gambar 4.7 (c)** untuk variasi 2.4 g Zn tampak *graphene* telah terdeposit secara merata pada permukaan *carbon cloth*. Sedangkan **Gambar 4.7 (b)** untuk 1.6 g Zn persebaran *graphene* tidak tampak merata dan sedikit yang terdeposit pada permukaan *carbon cloth*. Mingrui Liu (2015) melaporkan bahwa hasil SEM yang dihasilkan untuk Pd/Au nanopartikel berbentuk dot/ titik. Sehingga pada **Gambar 4.7** Pd/Au yang terdeposit pada *carbon cloth* berbentuk dot/titik. Adanya PdAu pada material ini juga dibuktikan dengan pengujian SEM-EDX pada **Gambar 4.8**.



**Gambar 4. 8** Hasil SEM-EDX pada material elektrokatalis



Pengujian SEM-EDX pada **Gambar 4.8** menunjukkan bahwa pada material elektrokatalis terdapat unsur C sebesar 61.20%, O sebesar 5.55%, Au sebesar 27.04%, dan Pd sebesar 6.20 %. Adanya unsur O disini mengindikasikan adanya gugus oksigen yang masih terjebak di dalam *graphene* akibat adanya *grafit oksida* yang masih belum tereduksi secara sempurna.

### 4.3 Pengujian *Cyclic Voltammetry* (CV)

Pengujian CV ini dilakukan dengan menggunakan instrumen AUTOLAB PG STAT 302 METHROM. Analisis pengukuran CV dilakukan dengan menggunakan *set up* 3 elektroda diantaranya *counter electrode* Pt 99.999%, *reference electrode* Ag/AgCl, dan PdAu/*graphene* sebagai *working electrode*. Ketika proses berlangsung elektroda kerja diukur berdasarkan elektroda referensi dengan potensial *scan rate* yang telah ditentukan.

Saat *scanning* potensial berjalan arus yang bergerak diantara elektroda kerja dan elektroda balik direkam sehingga ketika diplot terbentuk grafik seperti yang ditunjukkan pada gambar 4.8 dimana sumbu Y menunjukkan arus (I) dan sumbu X menunjukkan potensial elektroda (E) yang diaplikasikan. Grafik terlihat membentuk siklus yang berulang.

#### 4.3.1 Perhitungan Kapasitansi

Tujuan dari pengukuran kapasitansi ini adalah mengetahui kemampuan suatu material untuk menyimpan dan memberi muatan baik elektron maupun ion-ion. Nilai kapasitansi diperoleh dengan menggunakan persamaan 4.2.

$$C = \frac{\int i dv}{2 w \gamma \Delta E} \quad (4.2)$$

dimana,

C = kapasitansi spesifik (F/g)

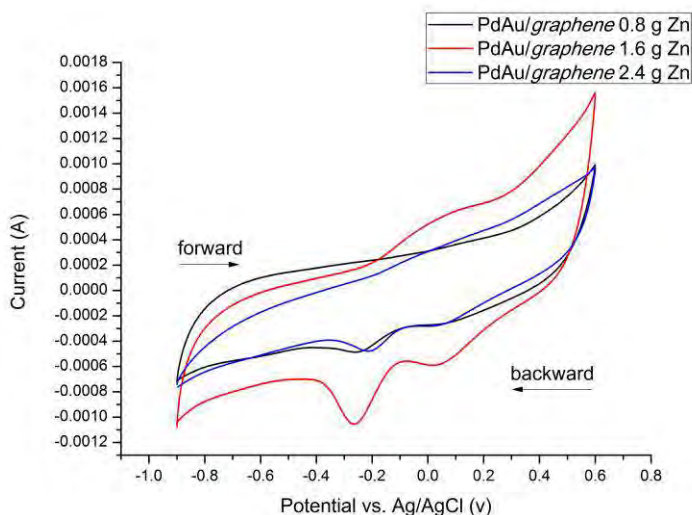
I = arus (A)





- $w$  = massa elektroda (g)  
 $\nu$  = scan rate (V/s)  
 $\Delta E$  = potential window (v)

Perhitungan kapasitansi dilakukan pada material elektrokatalis PdAu/graphene dalam larutan elektrolit KOH 1M dengan variasi massa reduktor Zn yang digunakan yaitu 0.8 g, 1.6 g, dan 2.4 g. Pengujian *cyclic voltammetry* pada material PdAu/graphene ditunjukkan oleh kurva E vs. I pada **Gambar 4.9**.



**Gambar 4.9** Hasil CV pada material PdAu/graphene 0.8 g, 1.6 g, dan 2.4 g Zn dalam larutan elektrolit KOH 1M

**Gambar 4.9** terlihat bahwa kurva yang dihasilkan terdapat *peak* menunjukkan bahwa sifat material *pseudocapacitance* yang terbukti dengan adanya puncak reduksi PdAu-O menjadi PdAu (Z. X. Liang, 2008). Dengan menggunakan persamaan 4.2 maka didapatkan nilai kapasitansi



spesifik untuk material PdAu/*graphene* dari beberapa variasi massa reduktor Zn yang ditabulasikan pada **Tabel 4.3**.

**Tabel 4. 3** Nilai kapasitansi PdAu/*graphene* pada larutan elektrolit KOH 1M

Sampel	Massa Zn (g)	Massa Elektroda (g)	Kapasitansi Spesifik (F/g)
PdAu/ <i>Graphene</i>	0.8	0.0199	0.35
	1.6	0.0189	0.58
	2.4	0.0241	0.30

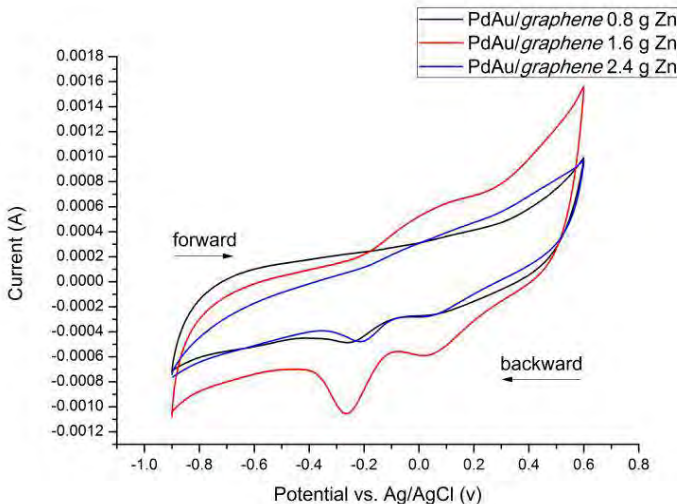
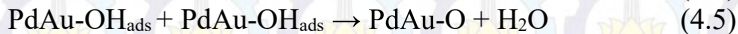
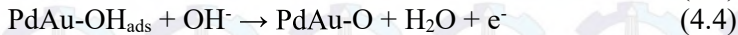
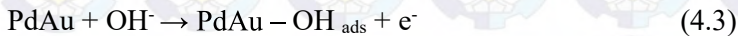
Dari **Tabel 4.3** menunjukkan adanya pengaruh variasi massa reduktor Zn pada material elektrokatalis PdAu/*graphene* terhadap nilai kapasitansi spesifik dalam larutan elektrolit KOH-CH<sub>3</sub>OH 1M. Nilai kapasitansi terbesar yaitu pada 1.6 gram Zn sebesar 5772 F/g. Dari perhitungan kapasitansi spesifik diperoleh pola untuk nilai kapasitansi yang meningkat dari 0.8 g Zn ke 1.6 g Zn, kemudian menurun ke 2.4 g Zn. Kondisi ini menghasilkan pola yang sama pada pengujian XRD. Hye-Min Yoo dkk (2011) dalam penelitiannya melaporkan bahwa untuk material karbon semakin tinggi nilai intensitas *peak* (002) maka kristalinitasnya juga semakin meningkat sehingga susunan atom-atom lebih teratur dan mengakibatkan nilai kapasitansinya naik. Semakin tinggi nilai kapasitansi spesifik maka kemampuan material tersebut untuk menyimpan dan memberi muatan berupa elektron dan ion-ion juga semakin baik.

#### 4.3.2 Perhitungan *Electrochemical Surface Area*

Perhitungan *Electrochemical Surface Area* (ESA) pada material PdAu/*graphene* dengan variasi massa *graphene* 0.8 g, 1.6 g, dan 2.4 g Zn di dalam elektrolit KOH 1M. Fabrikasi untuk *working electrode* dilakukan dengan mendepositkan PdAu/*graphene* ke dalam batang karbon.



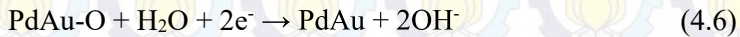
Pada **Gambar 4.10** menunjukkan adanya perbandingan hasil CV pada material elektrokatalis PdAu/graphene dengan variasi massa Zn. Pada *forward scan* dihasilkan *peak* oksidasi (*anodic peak*) dan pada *backward scan* dihasilkan *peak* reduksi (*cathodic peak*). Z. X. Liang (2008) dalam penelitiannya melaporkan bahwa pada *forward scan* menunjukkan terjadinya adsorpsi gugus OH oleh Pd untuk pembentukan Pd-O. Dalam hal elektrokatalis ini, pada *forward scan* menunjukkan terjadinya adsorpsi gugus OH oleh PdAu untuk pembentukan PdAu-O. Adsorpsi gugus OH dimulai dari *onset potential* dari oksidasi PdAu. Sehingga reaksinya dapat dituliskan pada persamaan 4.3 – 4.5.



**Gambar 4. 10** Hasil CV pada material PdAu/graphene 0.8 g, PdAu/graphene 1.6 g, dan PdAu/graphene 2.4 g dalam larutan elektrolit KOH 1M



Sedangkan untuk *backward scan* menunjukkan terjadinya reduksi PdAu-O menjadi PdAu yang reaksinya dapat dituliskan pada persamaan 4.6.



Menurut Mingrui Liu (2015) nilai *Electrochemical Surface Area* (ESA) dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 4.7.

$$\text{ESA} = \frac{Q}{R \times L} \quad (4.7)$$

dimana,

- ESA = *Electrochemical Surface Area* (ESA) ( $\text{cm}^2/\text{mg}$ )
- Q = muatan CO *oxidation/adsorption* ( $\text{mC}/\text{cm}^2$ )
- R =  $0.21 \text{ mC}/\text{cm}^2$
- L = PdAu *loading* pada elektroda ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )

Untuk memperoleh nilai Q maka dapat dihitung dengan persamaan 4.8.

$$Q = \frac{\int i \, dv}{\gamma} \quad (4.8)$$

dimana,

- Q = muatan CO *oxidation/adsorption* (mC)
- $\gamma$  = *scan rate* (V/s)

Dengan memasukkan hasil dari persamaan 4.8 ke dalam persamaan 4.7 dengan PdAu *loading* yang diketahui sebesar 10 mg, maka diperoleh nilai ESA pada masing-masing material yang ditabelkan pada **Tabel 4.4** berikut.

**Tabel 4. 4** Nilai ESA pada beberapa material

Sampel	Massa Zn (g)	Q (mC)	ESA (cm <sup>2</sup> /mg)
PdAu/graphene	0.8	3.84	1.83
	1.6	7.33	3.49
	2.4	3.22	1.53

Berdasarkan hasil perhitungan yang diperoleh pada **Tabel 4.4**, diperoleh nilai ESA untuk elektrokatalis PdAu/graphene dalam larutan elektrolit KOH 1M. Didapatkan pola untuk nilai ESA terbesar yaitu pada massa reduktor 1.6 g Zn sebesar 3.49 cm<sup>2</sup>/mg. Kemudian untuk 0.8 g Zn sebesar 1.83 cm<sup>2</sup>/mg dan untuk 2.4 g Zn sebesar 1.53 cm<sup>2</sup>/mg.

Hasil perhitungan kapasitansi menunjukkan bahwa luas permukaan elektrokimia meningkat dari 0.8 g Zn ke 1.6 g Zn, kemudian menurun ke 2.4 g Zn. Nilai tertinggi diperoleh pada variasi massa 1.6 g Zn. Hal ini mengindikasikan bahwa morfologi yang dihasilkan pada pengujian SEM berpengaruh terhadap nilai ESA dari material elektrokatalis. Seperti yang telah dijelaskan pada pembahasan sebelumnya bahwa morfologi yang terbentuk pada 1.6 g Zn berupa lembaran *graphene* tipis yang memiliki kecenderungan *few layer* sehingga *surface area* semakin meningkat karena semakin mendekati sifat *pure graphene*.

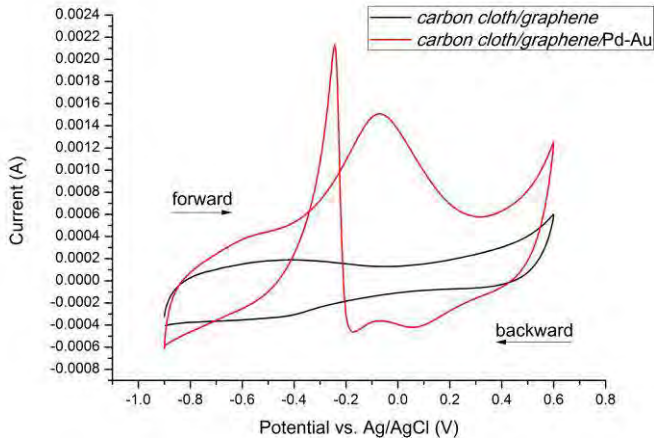
#### 4.3.3 Oksidasi Metanol Elektrokatalis PdAu/graphene

Oksidasi metanol elektrokatalis PdAu/graphene dilakukan dengan pengujian CV. Pengujian ini dilakukan menggunakan elektrolit CH<sub>3</sub>OH-KOH 1M dengan *scan rate* 50 mV/s. Potensial listrik yang diberikan yaitu -0.9 – 0.6 V vs. Ag/AgCl.

**Gambar 4.11** menunjukkan perbedaan hasil pengujian CV antara *carbon cloth/graphene* dan *carbon cloth/graphene/PdAu*. Pada gambar menunjukkan bahwa pada material *carbon cloth/graphene* tidak menunjukkan adanya puncak oksidasi metanol. Sedangkan pada material elektrokatalis

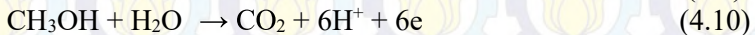


*carbon cloth/graphene*/PdAu menunjukkan adanya dua puncak oksidasi metanol. Hal ini menunjukkan bahwa aktivitas elektrokimia dapat terjadi dengan adanya PdAu.



**Gambar 4. 11** Hasil CV pada *pure carbon cloth*, *carbon cloth/graphene*, dan *carbon cloth/graphene*/PdAu dalam larutan elektrolit CH<sub>3</sub>OH-KOH 1M

Chien-Te Hsieh dan Jia-Yi Lin (2008) menuliskan persamaan reaksi oksidasi metanol dengan katalis Pt, berdasarkan acuan tersebut persamaan reaksi oksidasi metanol dengan katalis PdAu dapat dituliskan sebagai berikut.



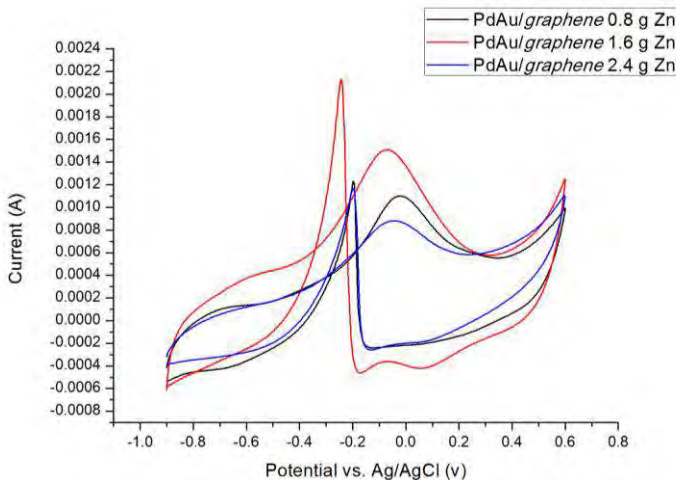
Untuk persamaan 4.9 dan 4.10 menunjukkan *forward oxidation*, yang mengindikasikan reaksi oksidasi metanol menjadi karbon monoksida. Sedangkan untuk *backward oxidation* mengindikasikan reaksi karbon monoksida menjadi karbon



dioksida, dimana persamaan reaksinya dituiskan pada persamaan 4.11.



Aktivitas elektrokimia dari pengujian CV pada material elektrokatalis PdAu/graphene dalam larutan elektrolit CH<sub>3</sub>OH-KOH 1M dengan variasi massa reduktor Zn ditunjukkan pada **Gambar 4.12** serta ditabulasikan pada **Tabel 4.5**.



**Gambar 4.12** Hasil CV pada material PdAu/graphene dalam larutan elektrolit CH<sub>3</sub>OH-KOH 1M dengan variasi massa reduktor Zn 0.8 g, 1.6 g, dan 2.4 g

**Tabel 4.5** Aktivitas Elektrokimia Material Elektrokatalis PdAu/graphene

PdAu/Graphene	0.8 g Zn	1.6 g Zn	2.4 g Zn
Densitas Arus (A/g)	0.055	0.080	0.037
Onset Potential (v vs. Ag/AgCl)	-0.512	-0.576	-0.476
$I_f/I_b$	1.646	0.891	0.599



Pada tabel 4.5 menunjukkan densitas arus yang dihasilkan pada variasi massa Zn. Pada variasi 0.8 g Zn menghasilkan densitas arus sebesar 0.055 A/g, untuk variasi 1.6 g Zn menghasilkan densitas arus sebesar 0.080 A/g, dan untuk variasi 2.4 g Zn menghasilkan densitas arus sebesar 0.037 A/g. Chien-Te Hsieh dan Jia-Yi Lin (2008) melaporkan bahwa material terbaik untuk oksidasi metanol adalah material dengan densitas arus yang tinggi. Dalam hal ini densitas arus berbanding lurus dengan arus yang dihasilkan oleh material tersebut, dimana semakin dihasilkannya arus yang tinggi maka semakin banyak elektron yang mengalir sehingga kemampuan dalam mengoksidasi metanol semakin sempurna, yang dalam hal ini pada variasi 1.6 gram Zn.

Sedangkan *onset potential* yang dihasilkan, untuk variasi 0.8 g Zn menghasilkan -0.512 V vs. Ag/AgCl, untuk variasi 1.6 g Zn menghasilkan -0.576 V vs. Ag/AgCl, dan untuk PdAu variasi 2.4 g Zn menghasilkan -0.476 V vs. Ag/AgCl. Nilai onset semakin rendah menunjukkan elektrokatalis tersebut semakin baik, karena dengan hanya diberi potensial yang rendah, elektrokatalis tersebut sudah dapat mengoksidasi metanol, dalam hal ini *onset potential* terbaik pada 1.6 gram Zn.

Selain itu untuk rasio  $I_f/I_b$  yang dihasilkan, pada variasi 0.8 g Zn menghasilkan rasio  $I_f/I_b$  sebesar 1.646, untuk variasi 1.6 g Zn menghasilkan rasio  $I_f/I_b$  sebesar 0.891, dan untuk variasi 2.4 g Zn menghasilkan rasio  $I_f/I_b$  sebesar 0.599. Semakin besar rasio  $I_f/I_b$  yang diperoleh maka oksidasi metanol menjadi  $CO_2$  semakin sempurna, dalam hal ini pada variasi 0.8 gram Zn.

Perhitungan energi bebas gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) pada material elektrokatalis PdAu/graphene menggunakan persamaan 4.12.

$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ_{\text{cell}} \quad (4.12)$$

dimana,

$\Delta G^\circ$  = energi bebas gibbs (J/mol)

n = bilangan elektron dalam reaksi tertulis

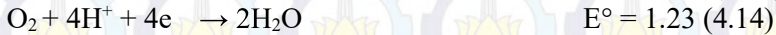
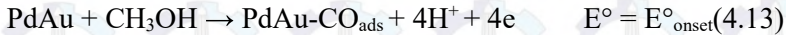




$F$  = konstanta Faraday (96500 C/mol)

$E^{\circ}_{\text{cell}}$  = potensial sel (V vs. SHE)

Pada kasus DMFC, reaksi yang terjadi dituliskan pada persamaan 4.13 dan 4.14.



Dengan menggunakan persamaan 4.13 dan 4.14, maka didapatkan energi bebas Gibbs pada material elektrokatalis PdAu/graphene dengan variasi massa reduktor Zn yang ditabulasikan pada **Tabel 4.6** berikut.

**Tabel 4.6** Nilai Energi Bebas Gibbs pada Material Elektrokatalis

Sampel	Massa Zn (g)	$E^{\circ}_{\text{onset}}$ (V vs. Ag/AgCl)	$E^{\circ}_{\text{onset}}$ (V vs. SHE)	$E^{\circ}_{\text{cell}}$ (V vs. SHE)	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)
PdAu/ graphene	0.8	-0.512	-0.768	0.462	-178.33
	1.6	-0.576	-0.832	0.398	-153.62
	2.4	-0.476	-0.732	0.498	-192.22

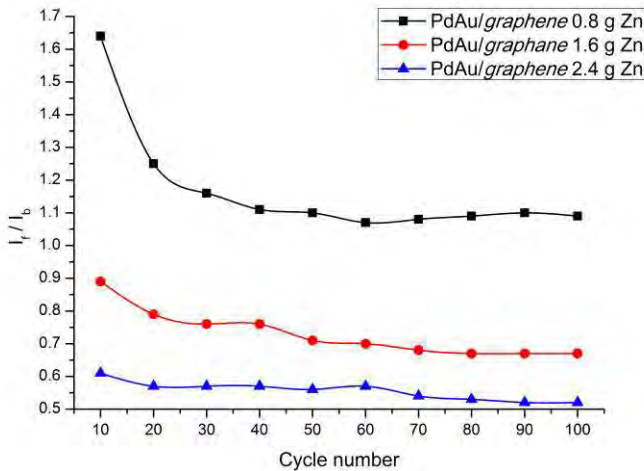
Pada **Tabel 4.6** menunjukkan energi bebas Gibbs untuk variasi 0.8 gram Zn sebesar -296.44 kJ/mol, untuk variasi 1.6 gram Zn sebesar -321.15 kJ/mol, dan untuk variasi 2.4 gram Zn sebesar -282.55 kJ/mol. Tanda negatif (-) disini menunjukkan bahwa keseluruhan reaksi berlangsung secara spontan.

Untuk mengetahui kestabilan elektrokatalis dalam mengoksidasi metanol, digunakan uji CV hingga 100 siklus. Perbandingan rasio  $I_f/I_b$  hingga 100 siklus pada material elektrokatalis PdAu/graphene ditabulasikan pada **Tabel 4.7** dan digambarkan pada **Gambar 4.13**.



**Tabel 4. 7** Perbandingan  $I_f/I_b$  pada Material Elektrokatalis PdAu/graphene pada siklus ke-1 dan ke-60

PdAu/Graphene	0.8 g Zn	1.6 g Zn	2.4 g Zn
Siklus ke-1	1.646	0.891	0.599
Siklus ke-60	1.066	0.695	0.583



**Gambar 4. 13** Cycle number vs. rasio  $I_f/I_b$  pada material elektrokatalis PdAu/graphene

Hasil pengujian CV hingga 100 siklus pada **Gambar 4.13** menunjukkan tingkat kestabilan dari elektrokatalis dalam mengoksidasi metanol, dapat dilihat pada variasi 1.6 gram Zn mengalami kestabilan dari siklus ke-1 hingga ke-100, berbeda dengan hasil yang ditunjukkan oleh elektrokatalis variasi 0.8 gram Zn yang pada mulanya nilai  $I_f/I_b$  tertinggi namun kemampuannya tidak stabil, dimana pada siklus ke-20 mengalami penurunan rasio  $I_f/I_b$  yang sangat drastis.



## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Material elektrokatalis berbahan PdAu/*graphene* dapat memberikan performa terbaik pada variasi 1.6 gram Zn. Hal ini didasarkan pada kristalinitas yang baik berdasarkan pengujian XRD dan bentuk morfologi berupa lembaran *graphene* yang sangat tipis berdasarkan pengujian SEM. Dari hasil pengujian CV yang dilakukan dengan larutan elektrolit KOH 1M menghasilkan kapasitansi spesifik sebesar 0.58 F/g dan ESA sebesar 3.49 cm<sup>2</sup>/mg. Sementara kemampuan dalam mengoksidasi metanol ditunjukkan oleh pengujian CV dengan larutan elektrolit CH<sub>3</sub>OH-KOH 1M yang menghasilkan densitas arus sebesar 0.08 A/g, *onset potential* sebesar -0.58 v vs. Ag/AgCl, dan *cycleability* yang konstan.

#### 5.2 Saran

1. Melakukan pengujian TEM sebagai data penunjang *layer* yang terbentuk pada material *graphene*.
2. Melakukan pengujian FPP untuk mendapatkan nilai konduktivitas material elektrokatalis.
3. Melakukan pengujian *single fuel cell test* sebagai data penunjang kinerja elektrokatalis PdAu/*graphene*.



*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

## DAFTAR PUSTAKA

- Bossel, U. (2010). *The Birth of the Fuel Cell*. Oberrohrdorf: European Fuel Cell Forum.
- Byrappa, K., dan M. Yoshimura. (2001). *Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. Norwich: William Andrew Publishing, LLC.
- Chaundhary, S., P. K. Luthra, dan Kumar, A. (2013). *Use of Graphene as A Patch Material in Comparison to The Copper and Other Carbon Nanomaterials*. International Journal of Emerging Technologies in Computational and Applied Sciences, 272-279 hlm.
- Choi, W., et al. (2010). *Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review*. Solid State and Materials Sciences, 52-71 hlm.
- Choi, W., dan J. Lee. (2012). *Graphene: Synthesis and Applications*. Boca Ranton: Taylor & Francis Group.
- Compton, O. C., dan S. T. Nguyen. (2010). *Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials*. Nano Micro Small, 711-723 hlm.
- Dey, R. S., et al. (2012). *A Rapid Room Temperature Chemical Route for The Synthesis of Graphene: Metal-Mediated Reduction of Graphene Oxide*. Chemistry Communication, 1787-1789 hlm.
- Dreyer, D. et al. (2010). *The Chemistry of Graphene Oxide*. Chemical Society Review, 228-240 hlm.
- EG&G Technical Services, Inc. (2004). *Fuel Cell Handbook 7<sup>th</sup> Edition*. Morgantown: National Energy Laboratory.
- Farooque, M., dan Haru M.C. (2001). *Fuel Cell – The Clean and Efficient Power Generators*. Journal of IEEE, 1819-1829 hlm.

- Gao, Y., & Hao, P. (2009). *Mechanical Properties of Monolayer Graphene Under Tensile and Compressive Loading*. *Physica E*, 1561–1566 hlm.
- Geraldes, A., et al. (2013). *Ethanol Electro-Oxidation in an Alkaline Medium Using Pd/C, Au/C, and Pd/Au/C Electrocatalysts Prepared by Electron Beam Irradiation*. *Journal of Electrochimica Acta*, 455-465 hlm.
- Ha, J.H., P. Muralidharan, dan D. K. Kim. (2009). *Hydrothermal Synthesis and Characterization of Self-Assembled h-WO<sub>3</sub> Nanowires/Nanorods Using EDTA Salts*. *Journal of Alloys and Compounds*, 446-451 hlm.
- Hanung, J., Diah Susanti, dan Hariyati Purwaningsih. (2015). *Analisa Pengaruh Massa Zinc dan Jenis Larutan Elektrolit terhadap Sifat Kapasitif Superkapasitor Berbahan Graphene*. *Jurnal Teknik ITS Vol. 4, No. 1, ISSN: 2337-3539 (2301-9271 Print)*.
- Hirschenhofer, et al. (1998). *Fuel Cell Handbook 4<sup>th</sup> edition*. Morgantown: U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Federal Energy Technology Center.
- Hoogers. (2002). *Fuel Cell Technology Handbook*. Boca Raton: CRC press.
- Hsieh, Chien-Te dan Jia-Yi Lin. (2008). *Fabrication of Bimetallic Pt-M (M = Fe, Co, and Ni) Nanoparticle / Carbon Nanotube Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells*. *Journal of Power Sources*, 347-352 hlm.
- Hsieh, S., et al. (2013). *Study of Pt Catalyst on Graphene and Its Application to Fuel Cell*. *Applied Surface Science*, 223-230 hlm.
- Jing, Lv., et al. (2014). *Monodisperse Au-Pd Bimetallic Alloyed Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide with Enhanced Electrocatalytic Activity Towards Oxygen Reduction Reaction*. *Journal of Electrochimica Acta*, 521-527 hlm.

- Li, L., Xu L., dan Wang Y. (2003a). *Novel Proton Conducting Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell*. *Material Letters*, 57: 1406-1410 hlm.
- Liang, Z.X., et al. (2008). *Mechanism Study of the Ethanol Oxidation Reaction on Palladium in Alkaline Media*. *Journal of Electrochimica Acta*, 2203-2208 hlm.
- Linden, David. (1990). *Handbook of Batteries and Fuel Cell*. New York: McGraw-Hill.
- Liu, H., dan J. Zhang. (2009). *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cell*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- Liu, Mingrui, et al. (2015). *Pd Nanoparticles Supported on Three-Dimensional Graphene Aerogels as Highly Efficient Catalysts for Methanol Electrooxidation*. 838-846 hlm.
- Liu, P., Y. Huang, dan L. Wang. (2013). *A Facile Synthesis of Reduced Graphene Oxide with Zn Powder Under Acidic Condition*. *Materials Letters*, 125-128 hlm.
- Pei, S., dan H.M. Cheng. (2012). *The Reduction of Graphene Oxide*. *Carbon*, 3210-3228 hlm.
- Pinem, A. (2010). *Adisi HCl pada Karotenoid dengan Menggunakan Katalis PdCl<sub>2</sub>*. Tesis. Medan: Universitas Sumatera Utara. 30 hlm.
- Purnomo, Bagus, Nur Wakhid, dan Muhammad Iqbal. (2014). *Teknologi Sputtering*. Lampung: Universitas Lampung.
- Singh, V., et al. (2011). *Graphene Based Materials: Past, Present and Future*. *Progress in Materials Science*, 1178 – 1271 hlm.
- Terrones, M., et al. (2010). *Graphene and Graphite Nanoribbons: Morphology, Properties, Synthesis, Defect and Application*. *Nano Today*, 351-372 hlm.
- Winglear, P., Duarte J, dan Hendrix M. (2006). *Dynamic Characteristics of PEM Fuel Cell*. *Journal of IEEE*, 1-6 hlm.



- Wu, J., et al. (2010). *Solvothermal Synthesis and Characterization of Sandwich-Like Graphene/ZnO Nanocomposites*. Applied Surface, 2826-2830 hlm.
- Yoo, Hye min, Gun-Young Heo dan Soo-Jin Park. (2011). *Effect of Crystallinity on the Electrochemical Properties of Carbon Black Electrodes*. Carbon Letters Vol.12, No.4, 252-255 hlm.
- Zhao, L., et al. (2015). *Facile One-Pot Synthesis of Pt/graphene-TiO<sub>2</sub> Hybrid Catalyst with Enhanced Methanol Electrooxidation Performance*. Journal of Power Source, 210-217 hlm.
- Zhou, Y., et al. (2009). *Hydrothermal Dehydration for the "Green" Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties*. Chemistry of Materials, 2950-2956 hlm.

## LAMPIRAN

### Lampiran 1 : JCPDS Gold

#### Name and formula

Reference code: 00-004-0784

Mineral name: Gold, syn

Compound name: Gold

Empirical formula: Au

Chemical formula: Au

#### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: Fm-3m

Space group number: 225

a (Å): 4.0786

b (Å): 4.0786

c (Å): 4.0786

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 19.30

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 19.30

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 67.85

Z: 4.00

RIR: -

## **Subfiles and quality**

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
Common Phase  
Educational pattern  
Forensic  
Inorganic  
Mineral  
NBS pattern  
Quality: Star (S)

## **Comments**

Color: Yellow metallic  
Creation Date: 1/1/1970  
Modification Date: 1/11/2011  
Analysis: Spectrographic analysis (%): Si 0.001, Ca 0.001, Ag 0.001(?).  
Color: Yellow metallic. Melting Point: 1334.6-1336.2 K.  
Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=71.6, Disp.=16, VHN100=53-58, Color values=.384, .391, 72.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Sample Source or Locality: Sample purified at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA and is about 99.997% Au. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

## **References**

Primary reference:

Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U. S. ), Circ. 539, I, 33, (1953)*

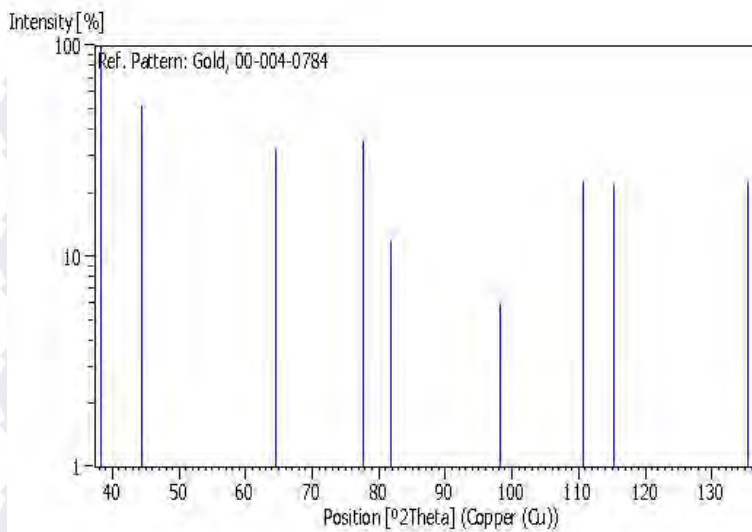
Optical data:

Winchell., *Elements of Optical Mineralogy, 17*

## **Peak list**

<u>No.</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>d [Å]</u>	<u>2Theta [deg]</u>	<u>I</u>
1	1	1	1	2.35500	38.185	100.0
2	2	0	0	2.03900	44.393	52.0
3	2	2	0	1.44200	64.578	32.0
4	3	1	1	1.23000	77.549	36.0
5	2	2	2	1.17740	81.724	12.0
6	4	0	0	1.01960	98.137	6.0
7	3	3	1	0.93580	110.802	23.0
8	4	2	0	0.91200	115.264	22.0
9	4	2	2	0.83250	135.423	23.0

## **Stick Pattern**



## Lampiran 2 : JCPDS Palladium

### Name and formula

Reference code: 00-005-0681

Mineral name: Palladium, syn  
Compound name: Palladium

Empirical formula: Pd  
Chemical formula: Pd

### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group: Fm-3m  
Space group number: 225

a (Å): 3.8898

b (Å): 3.8898

c (Å): 3.8898

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 90.0000

Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 58.85

Z: 4.00

RIR: -

### Status, subfiles and quality

Status: Alternate Pattern

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
 Common Phase  
 Educational pattern  
 Forensic  
 Inorganic  
 Mineral  
 NBS pattern  
 Star (S)

Quality:

### **Comments**

Color: Black  
 Creation Date: 1/1/1970  
 Modification Date: 1/11/2011  
 Additional Patterns: See PDF 00-046-1043  
 Analysis: Spectroscopic analysis shows  
 <0.1% Ag, Si; <0.01% Ca, Cu,  
 Mg, Pt; 0.0001% Pb  
 Color: Black  
 Sample Source or Locality: Sample from Johnson Matthey  
 Company, Ltd  
 Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K  
 Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

### **References**

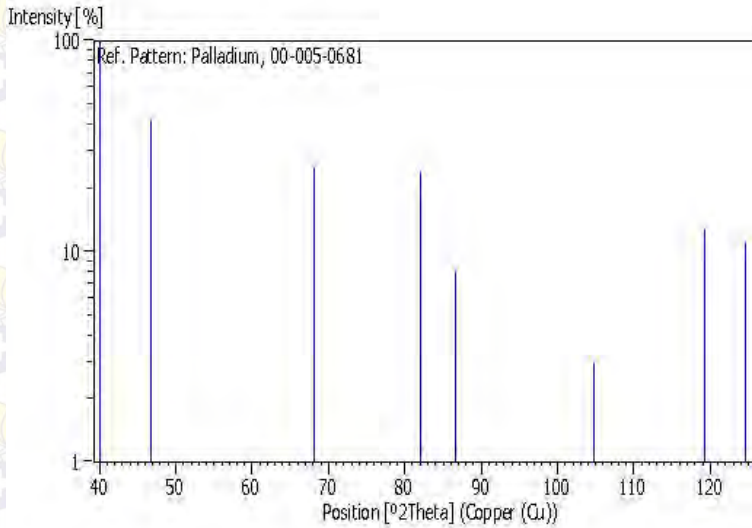
Primary reference: Swanson, Tatge., *Natl. Bur.  
 Stand. (U. S. ), Circ. 539, I,*  
 21, (1953)

### **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I
1	1	1	1	2.24600	40.115	100.0
2	2	0	0	1.94500	46.662	

42.0	3	2	2	0	1.37600	68.085
25.0	4	3	1	1	1.17300	82.096
24.0	5	2	2	2	1.12320	86.598
8.0	6	4	0	0	0.97230	104.792
3.0	7	3	3	1	0.89240	119.351
13.0	8	4	2	0	0.86970	124.677
11.0						

### Stick Pattern





# Lampiran 3 : JCPDS Grafit

Date: 1/7/2016 Time: 3:36:02 PM User: Teknik Matri File: 03-065-6212

User: Teknik Material

## Name and formula

Reference code: 03-065-6212

Compound name: Graphite

Empirical formula: C

Chemical formula: C

## Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal

Space group: P63/mmc

Space group number: 194

a (Å): 2.4640

b (Å): 2.4640

c (Å): 6.7110

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 120.0000

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 35.29

Z: 4.00

RIR: 2.33

## Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic

Common Phase

Forensic

Inorganic

NIST Pattern

Pigment/Dye

Indexed (I)

Quality:

## Comments

Creation Date: 2/11/2005

Modification Date: 1/26/2011

NIST M&A collection code: L 51002 ST1378 0

Temperature Factor: TF Anisotropic TF given by author

Minor Warning: No Rfactor reported/abstracted

Unit Cell Data Source: Single Crystal.

## References

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*

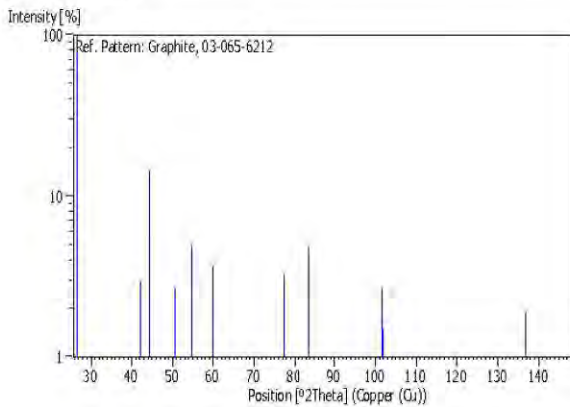
Structure: Trucano, P., Chen, R., *Nature (London)*, **258**, 136, (1975)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	3.35550	26.543	100.0
2	1	0	0	2.13390	42.321	3.0
3	1	0	1	2.03360	44.517	14.5
4	1	0	2	1.80060	50.656	2.7
5	0	0	4	1.67780	54.660	5.0
6	1	0	3	1.54400	59.854	3.7

7	1	0	4	1.31890	71.471	0.6
8	1	1	0	1.23200	77.400	3.3
9	1	1	2	1.15650	83.528	4.9
10	1	0	5	1.13610	85.378	0.9
11	0	0	6	1.11850	87.053	0.7
12	2	0	0	1.06690	92.439	0.1
13	2	0	1	1.05370	93.948	0.6
14	2	0	2	1.01680	98.501	0.2
15	1	1	4	0.99300	101.743	2.7
16	1	0	6	0.99070	102.070	1.5
17	2	0	3	0.96300	106.240	0.5
18	2	0	4	0.90030	117.653	0.1
19	1	0	7	0.87450	123.489	0.4
20	0	0	8	0.83890	133.336	0.3
21	2	0	5	0.83520	134.528	0.4
22	1	1	6	0.82810	136.933	1.9
23	2	1	0	0.80650	145.537	0.1
24	2	1	1	0.80080	148.272	0.7

### Stick Pattern





*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

## BIOGRAFI



Penulis yang bernama lengkap Frizka Vietanti lahir di kota Banyuwangi, tanggal 18 Januari 1994 merupakan putri kedua dari dua bersaudara Bapak Ahmad Kusaeri dan Ibu Indah Hariyati. Penulis menempuh pendidikan formalnya di SD Negeri 4 Penganjuran, SMP Negeri 1 Banyuwangi, dan SMA Negeri 1 Glagah Binus. Pada tahun 2012, setelah lulus dari SMA, penulis melanjutkan pendidikannya di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI ITS.

Penulis mengakhiri studi S1-nya dengan mengerjakan Tugas Akhir pada bidang material inovatif. Penulis sempat aktif di organisasi Himpunan Mahasiswa Teknik Material dan Metalurgi (HMMT) sebagai anggota Departemen Hubungan Luar periode 2013/2014 dan sebagai sekretaris Departemen Hubungan Luar periode 2014/2015. Selain itu penulis juga aktif sebagai Asisten Laboratorium Fisika Material, Asisten Laboratorium Kimia Analitik, Asisten Laboratorium Korosi dan Analisa Kegagalan, dan Asisten Dosen mata kuliah Matematika Rekayasa.

Penulis dapat dihubungi melalui alamat e-mail dan nomor telepon: [frizka022@yahoo.com](mailto:frizka022@yahoo.com) dan +62 812 8766 0094.