



TESIS TK-142541

**KINERJA ELEKTROKATALIS UNTUK REAKSI
REDUKSI OKSIGEN BERBASIS NANOPARTIKEL
MAGNETITE SEBAGAI KATODA *METAL-AIR*
*BATTERY***

DEWI LINDA KARTIKA

02211550010004

DOSEN PEMBIMBING

Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.

Dr. Widiyastuti, ST. MT.

PROGRAM MAGISTER TEKNOLOGI PROSES

DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA

FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2018



MASTER THESIS TK-142541

ELECTROCATALYST PERFORMANCE FOR OXYGEN REDUCTION REACTION OF MAGNETITE NANOPARTICLE-BASED AS METAL-AIR BATTERY CATHODE

DEWI LINDA KARTIKA

02211550010004

ADVISORS

Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.

Dr. Widiyastuti, ST. MT.

MASTER OF PROCESS TECHNOLOGY PROGRAM

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2018

LEMBAR PENGESAHAN

**Kinerja Elektrokatalis untuk Reaksi Reduksi Oksigen Berbasis Nanopartikel
Magnetite sebagai Katoda *Metal-Air Battery***

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat mencapai gelar
Magister Teknik
di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Oleh:



Dewi Linda Kartika
NRP. 02211550010004

Tanggal Sidang: 3 Januari 2018
Periode Wisuda: Maret 2018

Disetujui Oleh:

Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng Pembimbing 1
NIP. 1967 02 03 1991 02 1 001



Dr. Widiyastuti ST, MT Pembimbing 2
NIP. 1975 03 06 2002 12 2 002



Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA Penguji
NIP. 1961 08 02 1986 01 1 001



Dr. Eng Raden Darmawan, ST, MT Penguji
NIP. 1978 05 06 2009 12 1 001



Hikmatun Ni'mah, ST, M.Sc, Ph.D Penguji
NIP. 1984 10 10 2009 12 2 006



Dekan Fakultas Teknologi Industri

Dr. Bambang Lelono Widjiantoro ST, MT
NIP. 1969 05 07 1995 12 1 001

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

Kinerja Elektrokatalis untuk Reaksi Reduksi Oksigen Berbasis Nanopartikel Magnetite sebagai Katoda *Metal-Air Battery*

Nama : Dewi Linda Kartika
NRP : 02211550010004
Pembimbing 1 : Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.
Pembimbing 2 : Dr. Widiyastuti, ST., MT

ABSTRAK

Kinerja elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen dari katoda berbahan dasar nanopartikel magnetite (Fe_3O_4) pada pH 7 dan voltase 30 V dengan bentuk rangkaian zig-zag sebagai katoda *metal-air battery* telah dipelajari. Untuk mempersiapkan katoda *metal-air battery*, dilakukan pelapisan sampel magnetite pada *nickel foam*, dengan penambahan binder *Polyvinylidenedifluoride* (PVdF) dan *solvent N-Methylpyrrolidone* (NMP) dengan diaduk sampai membentuk pasta. Pelapisan magnetite dilakukan dengan penambahan *acetylene black*, baik dalam larutan 0,1M dan 0,6M KOH yang dijadikan sebagai katoda *metal-air battery*. Oksigen jenuh dari pelarutan gas oksigen dalam air dialirkan secara kontinu dalam sistem pengujian elektrokatalis, baik pada uji *Cyclic Voltametry* (CV), Polarisasi Linier, *Rotating Disk Electrode* maupun *Battery analyzer*. Dari uji CV untuk semua sampel terjadi reaksi di daerah katodik, yang menandakan terjadi reaksi reduksi oleh oksigen dengan nilai V_{maks} sebesar 0,4 V terhadap Ag/AgCl (potential vs SHE pada Ag/AgCl, KCl 3M sebesar 0,210). Hal ini sesuai dengan reaksi yang terjadi yaitu terjadi reaksi reduksi oksigen dengan energi potensial $E^\circ/V = 0,401$. Magnetite yang diuji elektrokatalis menggunakan CV memiliki nilai kapasitansi spesifik terbesar yaitu $0,8875 \text{ F g}^{-1}$ dengan *scan rate* 10 mV s^{-1} dalam larutan 0,6M KOH dan nilai kapasitansi spesifik terendah yakni $0,0455 \text{ F g}^{-1}$ pada *scan rate* 100 mV s^{-1} dalam larutan 0,1M KOH. Sedangkan dari hasil analisa RDE, diperoleh kurva yang terjadi reaksi didaerah katodik semua dan di daerah anodik konstan linier. Untuk hasil uji polarisasi linier diperoleh dari aktivitas elektrokatalis ORR terbaik adalah pada katodik untuk sampel magnetite dalam 0,6M KOH. Selain ORR, aktivitas OER juga terdapat di anodik yang memberikan dorongan katalis ke dalam larutan elektrolit yang digunakan. Sehingga, elektrokatalis untuk ORR dan OER merupakan parameter penting mengukur *durability* dan *cycle life* dari *metal-air battery*. Peforma baterai diuji menggunakan *battery analyzer series eight channel* dan diatur pada setengah *cycle* untuk mengetahui peforma pemakaian *primary battery*, yang menghasilkan kapasitas spesifik sebesar 1717 W.h/kg dalam larutan 0,6M KOH.

Kata kunci: magnetite, elektrokatalis, *rotating disk electrode*, *metal-air battery*.

Electrocatalyst Performance for Oxygen Reduction Reaction of Magnetite Nanoparticle-Based as Metal-Air Battery Cathode

Name : Dewi Linda Kartika
NRP : 02211550010004
Advisor 1 : Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.
Advisor 2 : Dr. Widiyastuti, ST., MT

ABSTRACT

The electrocatalyst performance of the oxygen reduction reaction of nanoparticle magnetite (Fe_3O_4)-based at pH 7 and 30 V voltage with zig-zag circuit form as a metal-air battery cathode has been studied. To prepare the metal-air battery cathode, a magnetite sample is applied to the nickel foam, with the addition of a Polyvinylidenedifluoride (PVdF) binder and a N-Methylpyrrolidone (NMP) solvent stirred to form a paste. Magnetite coatings were performed with the addition of black acetylene, both in 0.1M and 0.6M KOH solutions used as metal-air battery cathodes. The saturated oxygen from the dissolved oxygen gas in the water is continuously flowing in the electrocatalyst testing system, either on the Cyclic Voltammetry (CV), Linear Polarization, Rotating Disk Electrode or Battery analyser test. From the CV test for all samples a reaction occurs in the cathodic area, indicating an oxidation reaction with oxygen with a V_{max} value of 0.4 V to Ag/AgCl (potential vs SHE on Ag/AgCl, KCl 3M of 0.210). This is in accordance with the reaction that occurs is the reaction of oxygen reduction with potential energy $E^\circ/V = 0.401$. The electrocatalyst magnetite using CV has the largest specific capacitance value of 0.8875 F g⁻¹ with a scan rate of 10 mV s⁻¹ in 0.6 M KOH solution and the lowest specific capacitance value of 0.0455 F g⁻¹ at a scan rate of 100 mV s⁻¹ in 0.1M KOH solution. While from the analysis of RDE, obtained curves that occur reactions in all cathodic areas and in anodic areas linear constant. From linear polarization test results obtained from the best electrocatalyst activity ORR is cathodic for magnetite samples in 0.6M KOH. In addition to ORR, OER activity is also present in the anodic which gives a catalyst boost into the electrolyte solution used. Thus, electrocatalyst for ORR and OER is an important parameter measuring the durability and cycle life of metal-water battery. Battery performance was tested using an eight channel series battery analyzer and set at half cycle to determine the performance of primary battery, resulting in a specific capacity of 1717 W.h / kg in 0.6M KOH solution.

Keywords: magnetite, electrocatalyst, rotating disk electrode, metal-air battery.

KATA PENGANTAR

Dengan mengucapkan syukur Alhamdulillah kepada ALLAH SWT atas berkat rahmat dan hidayah-Nya, akhirnya penulis dapat menyelesaikan laporan tesis dengan judul **Kinerja Elektrokatalis untuk Reaksi Reduksi Oksigen Berbasis Nanopartikel Magnetite sebagai Katoda *Metal-Air Battery***.

Penulis mengucapkan terima kasih kepada bapak Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng dan ibu Dr. Widiyastuti, ST, MT atas ilmu, bantuan serta bimbingan beliau sejak penyusunan proposal hingga laporan tesis ini. Tak lupa, terima kasih kepada rekan-rekan mahasiswa Laboratorium Elektrokimia dan Korosi atas segala dukungan dan bantuan dalam penyusunan laporan ini. Serta, terima kasih kepada rekan-rekan mahasiswa Pascasarjana Teknik Kimia ITS atas segala dukungan dan bantuan dalam penyusunan dan saran laporan ini. Terakhir, penulis mengucapkan terima kasih khusus ditujukan kepada Ibu (Sampini), Ayah (M. Bashori Alwi), Paman (Sutris), Adik (M. Aditya Akbar Nasution), Nenek (Sutrani), keluarga penulis yang selalu memberi doa, dukungan, dan motivasi kepada penulis.

Semoga penelitian yang telah penulis lakukan ini dapat memperkaya ilmu pengetahuan khususnya dibidang Teknik Kimia serta bagi masyarakat dan bangsa Indonesia. Penulis mengharapkan kritik dan saran sebagai perbaikan dalam penelitian lanjutan yang nantinya akan penulis lakukan.

Surabaya, Januari 2018

Penulis

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
COVER PAGE	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR NOTASI	xvii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian	4
BAB 2 KAJIAN PUSTAKA	5
2.1 Magnetite (Fe_3O_4)	5
2.2 Elektrokimia	5
2.3 Elektrokatalis untuk Reaksi Reduksi Oksigen	9
2.4 <i>Rotating Disk Electrode</i>	10
2.5 <i>Metal-Air Battery</i>	13
2.5.1 Reaksi Katoda Elektrokimia	14
2.5.1.1 Konfigurasi Elektrolit Encer	15
2.5.2 Material <i>Catalytic</i> untuk Elektroda Udara	15
2.5.2.1 Logam Mulia	16
2.5.2.2 Oksida Logam Transisi	16
2.6 Penelitian Terdahulu	16
BAB 3 METODE PENELITIAN	19

3.1	Alat dan Bahan Penelitian	20
3.1.1	Alat Penelitian	20
3.1.2	Bahan Penelitian.....	20
3.2	Variabel Penelitian	20
3.2.1	Kondisi yang Ditetapkan.....	20
3.2.2	Variabel	21
3.3	Prosedur Penelitian	21
3.3.1	Pembentukan Nanopartikel Magnetite.....	21
3.3.2	Pembuatan Katoda.....	22
3.3.3	Elektrokatalis untuk Reaksi Reduksi Oksigen (ORR).....	23
3.3.4	<i>Battery Analyzer</i>	25
3.3.5	<i>Flow Chart</i> Elektrokatalis untuk ORR dari Nanopartikel Magnetite sebagai Katoda Metal-Air Battery.....	26
3.3.6	Karakterisasi Produk.....	28
3.3.6.1	<i>X-ray Diffractometer (XRD)</i>	28
3.3.6.2	<i>Cyclic Voltammetry (CV)</i>	28
3.3.6.3	<i>Linier Sweep Voltammetry (LSV)</i>	28
3.3.6.4	Polarisasi Linier	29
3.3.6.5	<i>Battery Analyzer</i>	29
BAB 4	HASIL DAN PEMBAHASAN	31
4.1	Proses Pembuatan Nanopartikel Magnetite.....	31
4.2	Proses Elektrokatalis untuk Reaksi Reduksi Oksigen (ORR)	33
4.2.1	<i>Cyclic Voltammetry (CV)</i>	33
4.2.2	<i>Linier Sweep Voltammetry (LSV)</i> pada RDE	37
4.2.3	<i>Cyclic Voltammetry (CV)</i> pada RDE	40
4.2.4	Polarisasi Linier.....	42
4.3	<i>Battery Analyzer</i>	44
BAB 5	KESIMPULAN.....	49
5.1	Kesimpulan.....	49
5.2	Saran	49

DAFTAR PUSTAKA	51
APPENDIKS	53

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Penelitian Terdahulu.....	16
Tabel 4.1 <i>Cycle</i> (Zn) pada Analisis Baterai dalam Larutan 0,6M KOH.....	46
Tabel 4.2 <i>Cycle</i> (Zn) pada Analisis Baterai dalam Larutan 0,1M KOH.....	47

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Sel Elektrokimia Sederhana.....	6
Gambar 2.2 Lapisan <i>Helmholtz</i> dan Lapisan difusi.....	7
Gambar 2.3 Elektrokatalis untuk Reaksi Reduksi Oksigen (ORR).....	10
Gambar 2.4 Skema <i>Rotating Disk Electrode</i> (RDE).....	12
Gambar 2.5 Gambar Proses Elektrokatalis untuk ORR menggunakan Larutan KOH dengan penambahan RDE.....	13
Gambar 2.6 Skema Struktur <i>Metal-Air Battery</i> pada Reaksi Katoda Elektrokimia.....	15
Gambar 3.1 Bentuk Konfigurasi Rangkaian secara Zig-zag.....	22
Gambar 3.2 Skema Alat Sintesis Nanopartikel Magnetite.....	22
Gambar 3.3 Gambar Proses Elektrokatalis untuk ORR menggunakan Larutan KOH.....	24
Gambar 3.4 Gambar Proses Elektrokatalis untuk ORR menggunakan Larutan KOH dengan Penambahan RDE.....	25
Gambar 3.5 Gambar Rangkaian <i>Battery Analyzer</i> dengan Elektrokatalis.....	26
Gambar 3.6 <i>Flow Chart</i> Proses Elektrokatalis untuk ORR berbasis Nanopartikel Magnetite sebagai Katoda <i>Metal-Air Battery</i>	27
Gambar 4.1 Bentuk Magnetite Hasil Sintesis.....	31
Gambar 4.2 Pola Difraksi (Radiasi $\text{CuK}\alpha$) Data XRD Hasil Sintesis Magnetite pada pH 7 secara Sistem Konfigurasi Zigzag.....	31
Gambar 4.3 Kurva CV dari Beda Potensial 30 V secara Konfigurasi Zig-zag dengan pH 7 pada Sampel tanpa dan dengan <i>Acetylene Black</i> : (a) <i>scan rate</i> 100 mV/s (b) <i>scan rate</i> 10 mV/s dalam 0,6M KOH, (c) <i>scan rate</i> 100 mV/s (d) 10 mV/s dalam 0,1M KOH.....	34
Gambar 4.4 Kurva <i>Linier Sweep Voltammetry</i> (LSV) pada Sampel Magnetite (RDE): (a) 100 mV/s dan (b) 10 mV/s dalam Larutan 0,6M KOH.....	39
Gambar 4.5 Kurva <i>Linier Sweep Voltammetry</i> (LSV) pada Sampel Magnetite (RDE): (a) 100 mV/s dan (b) 10 mV/s dalam Larutan 0,6M KOH.....	39
Gambar 4.6 Kurva <i>Cyclic Voltammetry</i> (CV) pada Sampel Magnetite (RDE): (a) 100 mV/s dan (b) 10 mV/s dalam Larutan 0,6M KOH.....	41
Gambar 4.7 Kurva <i>Cyclic Voltammetry</i> (CV) pada Sampel Magnetite (RDE):	

(a) 100 mV/s dan (b) 10 mV/s dalam Larutan 0,1M KOH.....	41
Gambar 4.8 Kurva Polarisasi Linier pada Sampel Magnetite dalam Larutan 0,1M dan 0,6M KOH.....	42
Gambar 4.9 Kurva Jenis <i>Charge</i> pada <i>Primary Zn-Air Batteries</i> dengan Sampel Magnetite dalam Larutan 0,6M KOH sebagai Katoda.....	46
Gambar 4.10 Kurva Jenis <i>Charge</i> (long-time) dari Baterai Primer menggunakan Katoda dari Magnetite dalam Larutan 0,6M KOH sebagai Katoda.....	46
Gambar 4.11 Kurva Jenis <i>Discharge</i> pada <i>Primary Zn-Air Batteries</i> dengan Sampel Katalis dalam Larutan 0,1M KOH sebagai Katoda.....	48

DAFTAR NOTASI

Scan rate dalam (mV/s)

Kapasitansi Spesifik dalam (F/g)

Kapasitas Spesifik Baterai dalam (W.h/kg)

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Isu pemanasan global memacu negara-negara maju dan berkembang untuk mencari alternatif baru dalam penyediaan sumber energi terbarukan. Gambaran energi terbarukan telah menjadi ambisi global dalam teknologi ramah lingkungan, seperti pemanfaatan energi angin dan matahari untuk memenuhi kebutuhan energi listrik. Energi listrik merupakan salah satu bentuk energi yang berperan penting bagi kemajuan peradaban manusia. Hal ini dikarenakan, energi listrik dapat dengan mudah diaplikasikan maupun diubah menjadi bentuk energi lainnya, tak terkecuali disimpan dalam bentuk energi kimia.

Penyimpanan energi menjadi sangat penting untuk menyediakan pasokan energi yang handal dan berkelanjutan dalam waktu yang relatif lama. Baterai adalah sebuah sarana yang dapat menyimpan energi listrik untuk digunakan sesuai dengan keperluan sewaktu-waktu dan dapat dipindahkan dari satu tempat ke tempat lainnya. Pengembangan sarana penyimpanan energi menjadi salah satu prioritas dalam kebijakan energi di dunia, khususnya di Indonesia untuk mengkaji teknologi baterai yaitu *metal-air battery*. *Metal-air battery* merupakan salah satu produk menjanjikan sumber daya untuk aplikasi penyimpanan energi (secara khusus), karena *output* energi teoritis sangat tinggi. Gambaran yang paling menonjol dari *metal-air battery* adalah kombinasi dari anoda logam dengan kepadatan tinggi dan elektroda udara dengan struktur terbuka untuk menarik bahan aktif katoda, yaitu oksigen dari udara pada elektrokimia dan bahan kimia elektroda udara yang menghasilkan listrik melalui redoks sebuah reaksi antara logam dan oksigen di udara. Sistem katoda pada *metal-air battery* memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan katoda pada baterai konvensional seperti kandungan energi tinggi, katoda oksigen tidak disimpan dalam sel, dan anoda logam memiliki rasio elektron valensi tinggi ke inti atom, serta kapasitas muatannya tidak terbatas.

Salah satu bagian yang sangat menarik untuk dikembangkan dari *metal-air battery* adalah mekanisme reaksi reduksi oksigen pada lapisan *reversible* dari katoda. Pada bagian katoda, masalah yang seringkali terjadi adalah rendahnya

reaksi reduksi oksigen (S. Cheng, 2012). Oleh sebab itu, mengeksploitasi elektroda udara merupakan metode yang paling efektif untuk mempercepat reaksi reduksi oksigen (ORR) elektrokimia terutama yang terjadi di katoda. Elektrokatalis selalu diterapkan untuk memodifikasi elektroda yang sebagai penurun energi aktivasi dan meningkatkan tingkat konversi. Kinerja elektrokatalis dapat membatasi dari sifat-sifat sistem elektrokimia, seperti efisiensi energi, tingkat kapasitas, waktu hidup, dan biaya. Hal ini merupakan parameter dari konversi energi yang efisien. Untuk aplikasi skala besar dalam konversi energi dan penyimpanan, elektrokatalis harus efisien, tahan lama, murah, dan berkelanjutan. Banyak penelitian yang mengembangkan platina sebagai katalis untuk reaksi reduksi oksigen. Karena kelangkaan bahan dan biaya yang tinggi, mengakibatkan logam tidak bisa dikembangkan secara luas. Sehingga diperlukan sebuah solusi material baru dengan meningkatkan elektrokatalitik yang stabil, murah, berlimpah, dan ramah lingkungan, dalam penelitian ini digunakan material berstruktur nano yaitu nanopartikel magnetite.

Nanopartikel magnetite memiliki pengaruh besar dalam aplikasi baterai. Karena magnetite merupakan salah satu bentuk oksida besi di alam yang dikenal sebagai oksida besi hitam serta oksida logam yang paling kuat sifat magnetisnya diantara oksida besi lainnya dan telah dimanfaatkan di berbagai bidang, seperti elektronika, katalis, dan lain-lain. Beberapa metode sintesis nanopartikel magnetite telah dikembangkan oleh Fajroh dkk (2011) dan Rizki dkk (2015). Fajaroh dkk (2011) mensintesis nanopartikel magnetite dengan metode elektrokimia yang berbasis elektro-oksidasi besi dalam air demineralisasi melalui proses *electroplating* terlebih dahulu dan dilanjutkan proses sintesis. Proses yang dibutuhkan lama untuk memperoleh nanopartikel magnetite. Partikel yang didapatkan berukuran sekitar 5-27 nm dan masih terdapat pengotor yaitu FeOOH dan *yield* yang dihasilkan sebesar 0,3-0,7 gram. Sedangkan, Rizki dkk (2015) mensintesis nanopartikel magnetite dengan metode elektrokimia menggunakan multielektroda dalam larutan elektrolit air demineralisasi dan NaOH pada beda potensial 0-30 V tanpa proses *electroplating*. Proses untuk memperoleh nanopartikel magnetite lebih singkat sekitar 3 jam, dan partikel magnetite yang dihasilkan lebih besar sekitar 0,2-3,7 gram dengan diameter partikel sekitar 20-40 nm bergantung pada kondisi operasi.

Oleh karena itu, berdasarkan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, dalam penelitian ini dilakukan percobaan untuk pembuatan nanopartikel magnetite secara elektrokimia menggunakan multielektroda seperti yang dilakukan oleh Rizki dkk (2015). Nanopartikel magnetite digunakan untuk material katalis pada proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen dengan harapan didapatkan kinerja elektrokatalis yang tinggi dari katalis tersebut. Dimana, material katalis dijadikan sebagai katoda *metal-air battery* dengan cara mengeksploitasi elektroda udara untuk proses elektrokatalis melalui uji *Cyclic Voltametry (CV)* dan Polarisasi linier yang diberikan aliran gas oksigen dengan dihubungkan pada alat *Potensiostat*. Dan teknologi elektroda *rotating* merupakan salah satu metode pengukuran elektrokimia yang sangat penting dalam teknik *rotating disk electrode*. Khususnya, dalam mempelajari kinetika dan mekanisme reaksi elektroda yang menjadi keunggulan dalam hal pengukuran aktivitas ORR katalis yang diberikan oksigen secara kontinyu. Serta, dilanjutkan uji baterai dari sampel katalis berbasis nanopartikel magnetite yang terlapis pada *nickel foam* berpori yang dihubungkan dengan alat *Battery Analyzer*.

1.2 Perumusan Masalah

Salah satu bagian yang sangat menarik untuk dikembangkan dari *metal-air battery* adalah mekanisme reaksi reduksi oksigen pada lapisan material dari katoda. Pada bagian katoda, masalah yang seringkali terjadi adalah rendahnya reaksi reduksi oksigen. Oleh sebab itu, mengeksploitasi elektroda udara merupakan metode yang paling efektif untuk mempercepat reaksi reduksi oksigen (ORR) elektrokimia terutama yang terjadi di katoda dari material yang digunakan.

Berdasarkan latar belakang di atas, maka dapat dirumuskan untuk perumusan masalah ini yaitu bagaimana kinerja elektrokatalis dari katoda berbahan dasar nanopartikel magnetite, pengaruh konsentrasi larutan elektrolit, dan *scan rate* pada proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen dengan analisa *cyclic voltammetry*, polarisasi linier, dan modifikasi elektroda dengan *rotating disk electrode* sebagai *metal-air battery*.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Mempelajari kinerja elektrokatalis dari katoda berbahan dasar nanopartikel magnetite dalam reaksi reduksi oksigen,
2. Mengetahui pengaruh konsentrasi larutan elektrolit dan *scan rate* pada proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen dengan analisa *cyclic voltammetry* polarisasi linier, dan modifikasi elektroda pada *rotating disk electrode* yang sebagai *metal-air battery*.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat yang akan diperoleh dalam penelitian ini adalah:

1. Memberikan kontribusi berupa data-data analisis untuk penelitian lebih lanjut, seperti elektrokatalis dengan modifikasi elektroda pada *rotating disk electrode*,
2. Menciptakan inovasi baru untuk diterapkan di Industri bidang nanomaterial dan nanoteknologi, khususnya dalam bidang elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen sebagai *metal-air battery*.

BAB 2

KAJIAN PUSTAKA

2.1 Magnetite (Fe₃O₄)

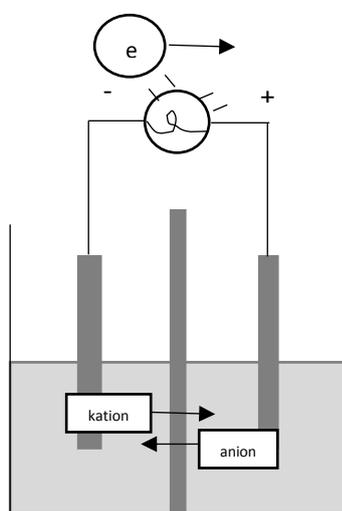
Magnetite (Fe₃O₄) merupakan salah satu bentuk besi oksida di alam selain maghemite (γ -Fe₂O₃) dan hematite (α -Fe₂O₃). Magnetite dikenal sebagai oksida besi hitam (black iron oxide) atau *ferrous-ferric oxide*, yang merupakan oksida logam yang paling kuat sifat magnetisnya. Dengan sifat magnetis yang dimilikinya magnetite telah dimanfaatkan secara luas di berbagai bidang antara lain sebagai perekat dan tinta magnetik, media perekam magnetik, katalis, maupun baterai. Magnetite diaplikasikan sebagai katalis dari sejumlah reaksi kimia industri seperti sintesis amoniak (proses Harber), desulfurisasi gas alam, dehidrogenasi etil benzena menjadi stirena, sintesis hidrokarbon dengan proses *Fisher-Tropsch*, dan oksidasi alkohol.

Besi oksida memiliki sifat magnetis yaitu sifat yang dapat ditarik oleh medan magnet, dan sifat inilah yang berguna bagi kehidupan manusia dalam berbagai bidang. Besi oksida merupakan senyawa yang terdiri dari besi dan oksigen, dimana besi oksida Fe₃O₄ memiliki bilangan oksida Fe = +2 dan Fe = +3, serta O = -2. Untuk sifat oksida besi terdiri dari besi II oksida (FeO) atau dalam bentuk mineralnya disebut wustit, besi III oksida (Fe₂O₃) atau dalam bentuk mineralnya disebut hematite (bentuk alfa) dan maghemite (bentuk gamma), dan besi (II, III) oksida (Fe₃O₄) atau dalam bentuk mineralnya disebut magnetite. Komposisi kandungan material dapat diketahui setelah dilakukan pengujian XRD dan XRF. Hal ini menjadi nilai jual magnetite lebih mahal atau tinggi, misal dengan memperkecil ukuran partikelnya menjadi partikel yang berukuran nanometer.

2.2 Elektrokimia

Studi hubungan antara reaksi kimia dan aliran listrik disebut elektrokimia. Salah satu sumber energi utama untuk keperluan manusia dalam kehidupan sehari-hari adalah baterai, atau yang disebut dengan sel elektrokimia. Dimana elektrokimia adalah cabang kimia yang membahas hubungan antara pengaruh kimia dan listrik.

Proses elektrokimia melibatkan reaksi reduksi-oksidasi (redoks) yang dapat dipicu oleh listrik atau digunakan untuk menghasilkan listrik. Reaksi oksidasi atau reduksi, yang dipandang sebagai proses melepaskan dan menerima elektron, terjadi dalam banyak sistem kimia. Perkaratan besi, fotosintesis yang berlangsung dalam daun tanaman hijau, dan konversi makanan menjadi energi dalam tubuh, semuanya merupakan contoh perubahan kimia yang melibatkan perpindahan elektron dari satu spesies kimia ke spesies lainnya (Setyawan, 2013). Ketika reaksi seperti itu sengaja dibuat sehingga elektron mengalir melalui kawat atau ketika aliran elektron menyebabkan terjadinya reaksi redoks, proses ini disebut sebagai elektrokimia seperti ditunjukkan pada Gambar berikut.

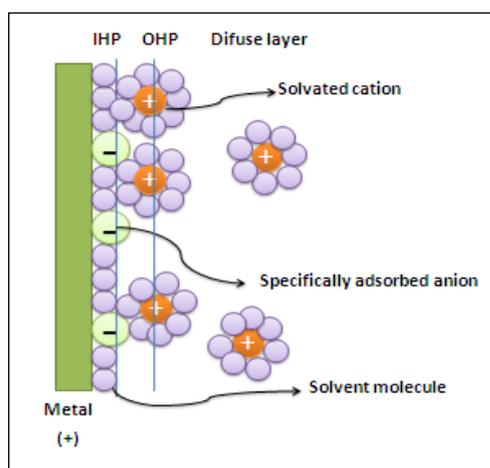


Gambar 2.1 Sel Elektrokimia Sederhana.

Dengan kata lain, elektrokimia dipelajari melalui penggunaan sel elektrokimia yang merupakan sistem dengan memasukkan reaksi redoks untuk menghasilkan atau menggunakan energi listrik. Karena elektrokimia itu hubungan antara perubahan kimia dan kerja listrik. Mengingat bahwa baterai atau yang disebut dengan sel elektrokimia, terdapat 2 tipe yaitu sel Galvanik dan sel Elektrolisis. Dimana, sel Galvanik bekerja dengan melepaskan energi bebas dari reaksi spontan untuk menghasilkan listrik dan sel Elektrolisis bekerja dengan menyerap energi bebas dari sumber listrik untuk menggerakkan reaksi tak spontan.

Sintesis nanopartikel magnetite dengan metode elektrokimia dilakukan dalam suatu sel elektrolisis yang minimal terdiri dari atas dua elektroda dan larutan

elektrolit. Dimana, elektrolit merupakan suatu zat yang larut atau terurai ke dalam bentuk ion-ion sampai larutan menjadi konduktor elektrik. Elektrolit berupa air, asam, basa, atau garam. Pada dasarnya, sel elektrokimia terdiri dari dua elektroda (umumnya konduktor logam) yang dicelupkan ke dalam elektrolit konduktor ion dan sumber arus. Karena dua proses utama yang berlangsung dalam suatu sel elektrokimia adalah reaksi redoks pada permukaan kedua elektroda serta migrasi ion dan elektron atau elektron yang dipasok dari suatu sumber listrik. Dan ion-ion yang menyusun larutan elektrolit bergerak ke arah elektroda yang berlawanan muatan, bila pada sel mulai dikenakan beda potensial seperti diilustrasikan pada Gambar 2.2. Sesuai dengan reaksi yang berlangsung, elektroda dalam suatu sistem elektrokimia dapat dibedakan menjadi katoda, yaitu elektroda dimana reaksi reduksi (reaksi katodik) berlangsung dan anoda dimana reaksi oksidasi (reaksi anodik) berlangsung. Dimana, anoda merupakan elektroda yang bisa berupa logam maupun penghantar listrik lain (pada sel elektrokimia yang terpolarisasi, jika arus listrik mengalir ke dalamnya atau arus listrik mengalir berlawanan dengan arah pergerakan elektron). Sedangkan katoda adalah elektroda dalam sel elektrokimia yang terpolarisasi jika arus listrik mengalir keluar darinya. Pada proses elektrokimia, baik sel galvanik (baterai) maupun sel elektrolisis mengalami oksidasi di anoda.



Gambar 2.2 Lapisan *Helmholtz* dan lapisan difusi (Bard, Faulkner, Swain dan Robey, 2001).

Pada Gambar 2.2 terlihat bahwa lapisan larutan di dekat permukaan elektroda disebut lapisan rangkap listrik *Helmholtz* yang terdiri dari lapisan dalam (IHP = Inner Helmholtz Plane) dan lapisan luar (OHP = Outer Helmholtz Plane). Dimana, Lapisan *Helmholtz* berpotensi untuk menghambat proses transfer muatan dalam sel elektrolisis, sehingga penerapan beda potensial, rapat arus yang tinggi, pengaturan jarak antar elektroda dilakukan agar proses dapat berlangsung. Seperti halnya, jika pada logam sebagai elektroda positif maka IHP teradsorpsi pada permukaan elektroda yang berupa susunan rapat dari molekul-molekul pelarut dan anion. Dan ketika OHP tersusun atas kation yang tersolvasi, bergerak mendekati anion dengan gaya elektrostatis. Kemudian, lapisan selanjutnya adalah lapisan difusi yang berdekatan dengan *bulk* elektrolit.

Hal lain yang perlu diperhatikan dalam proses elektrolisis adalah besar beda potensial yang dipasang diantara kedua elektroda agar reaksi dapat berlangsung. Karena elektrolisis berlangsung dalam satu sel yang terdiri atas sirkuit internal dan eksternal. Adanya beda potensial yang mampu menghasilkan reaksi, sangat dipengaruhi oleh banyak faktor yaitu potensial *drop*, *overpotential*, dan hambatan yang berkaitan dengan daya hantar elektrolit yang digunakan. Faktor-faktor tersebut berpengaruh pada bertambah naiknya beda potensial yang terpasang pada sel elektrolisis dan termasuk elektro-sintesis. Sehingga, nanopartikel magnetite yang dihasilkan secara elektrokimia nantinya dipengaruhi oleh tegangan, rapat arus, kondisi elektrolit (pH). Maka dari itu, dalam elektrolisis tegangan digunakan untuk melakukan reaksi kimia pada antarmuka logam/larutan. Tegangan yang diberikan menggerakkan reaksi kimia yang tidak terjadi secara spontan. Itu artinya, adanya transfer massa yang berupa elektron terjadi karena *driving force* dari sumber listrik yang mengalir melalui elektroda. Reaksi transfer elektron pada antarmuka elektroda/larutan termasuk proses yang diaktifkan, karena reaksi transfer elektron dipengaruhi oleh potensial elektroda dan suhu.

Untuk proses transfer elektron, aliran arus sebanding dengan fluks reaksi (kecepatan) dan kecepatan reaksi sebanding dengan konsentrasi reaktan pada antarmuka elektroda. Semua reaksi kimia dan elektrokimia merupakan proses yang teraktivasi. Tinggi hambatan energi aktivasi dipengaruhi oleh tegangan/potensial. Ada penghalang energi aktivasi selama terjadinya reaksi kimia, yaitu energi yang

dipasok untuk mengatasi penghalang secara termal atau potensial pada elektroda logam. Penggunaan potensial pada elektroda menghasilkan medan listrik yang besar di antarmuka elektroda/larutan, sehingga dapat mempengaruhi penghalang energi menjadi turun dan kecepatan reaksi transfer elektron menjadi meningkat. Karena, peran potensial adalah sebagai gaya penggerak untuk reaksi transfer elektron. Oleh karena itu, dapat diperoleh kesimpulan bahwa semakin besar tegangan yang diberikan maka semakin besar pula aliran arus yang dihasilkan. Serta semakin besar kecepatan reaksi kimia (Bard dkk, 2001). Oleh karena itu, karakter nanopartikel magnetite yang dihasilkan secara elektrokimia ini dipengaruhi oleh parameter elektrokimia seperti voltase, rapat arus, dan kondisi elektrolit termasuk pH. Dengan keberagaman parameter ini, telah dilakukan pengembangan sintesis nanopartikel magnetite dengan metode elektrokimia dan aplikasinya.

2.3 Elektrokatalis untuk Reaksi Reduksi Oksigen (ORR)

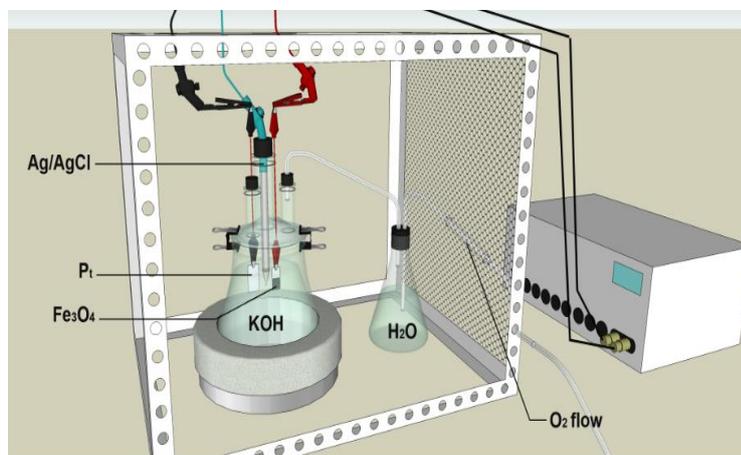
Elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen (ORR) sangat penting untuk berbagai aplikasi energi terbarukan, karena dengan desain alat dan sintesis katalis ORR aktif memiliki daya tahan yang kuat serta biaya murah. Selain itu, elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen (ORR) adalah penting untuk aplikasi energi terbarukan seperti sel bahan bakar dan *metal-air battery*. Katoda oksigen elektrokatalis menjadi salah satu faktor pembatas utama untuk energi konversi, biaya, stabilitas yang efisien. Katalis ORR kinerja tinggi diperlukan untuk menurunkan *overpotential* dan mempertahankan kondisi operasi korosif (Liang dkk, 2012).

Untuk memahami aturan pada elektrokatalis dalam *Oxygen Reduction Reaction* (ORR), biasanya dievaluasi dengan metode spektroskopi dan teknik elektrokimia. Pengukuran elektrokimia dapat diklasifikasikan menjadi 2 tipe, yaitu tes *half-cell* dan evaluasi baterai (H. Cheng dan Scot, 2015). Untuk penelitian ini digunakan tes *half-cell*, yang umumnya dilakukan di tiga sel elektroda, terdiri dari elektroda *working* terlapis katalis, elektroda *counter* (Pt) dan elektroda referensi (Ag/AgCl) seperti pada Gambar 2.3.

Performa *metal-air battery* yang *rechargeable* dengan elektrolit, dibatasi oleh reaksi evolusi oksigen (OER) dan reaksi reduksi oksigen (ORR). Katalis yang

efisien untuk ORR dan OER pada katoda udara sangat dibutuhkan, karena katalis menentukan arus potensial *dependent charge/discharge* dan mempengaruhi arah reaksi dan produk. Karena ORR dan OER terjadi pada permukaan atom-atom, dukungan katalis dapat memerankan aturan penting karena mendistribusikan atom katalis melampaui dukungan yang dapat memaksimalkan luas permukaan katalis dan membuat penggunaan katalis yang efisien. Sebagaimana telah diketahui, ORR lamban secara alami dan membutuhkan penggunaan katalis berbasis Pt. Sebagai logam mulia, seperti platinum, emas dan palladium mahal dan langka, sehingga tidak bisa digunakan untuk pengembangan lebih lanjut. Oleh karena itu, katalis logam non-mulia sangat diperlukan untuk proses ini yang sebagai katoda *metal-air battery* yaitu nanopartikel magnetite.

Relatif sedikit percobaan atau kegiatan teoritis pada mekanisme fundamental OER. Namun, pada prinsipnya OER adalah dekomposisi *metal oxide* dari permukaannya dengan jalur reaksi dan *barrier* desorpsi akan dipengaruhi oleh struktur permukaan. Sehingga, pada penelitian ini lebih difokuskan pada elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen (ORR) sebagai *metal-air battery*.



Gambar 2.3 Elektrokatalis untuk Reaksi Reduksi Oksigen (ORR).

2.4 Rotating Disk Electrode

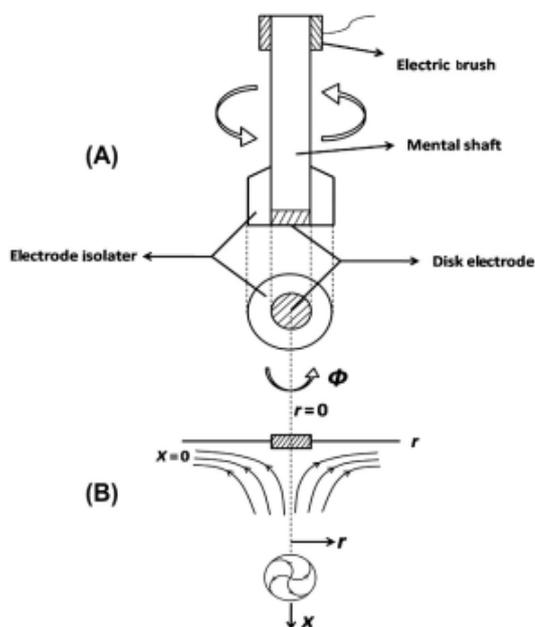
Reaksi reduksi oksigen (ORR) paling banyak terjadi reaksi penting dalam proses kehidupan seperti respirasi biologis, dan dalam sistem pengubah energi seperti sel bahan bakar dan *metal-air battery*. ORR dalam larutan air terjadi terutama oleh dua jalur, yaitu jalur transfer empat elektron langsung dari O_2 ke H_2O ,

dan jalur transfer dua elektron dari O_2 ke hidrogen peroksida (H_2O_2). Dalam pelarut aprotik *non-aqueous* atau di larutan alkali, jalur transfer satu elektron dari O_2 ke superoksida juga bisa terjadi. Untuk mempercepat kinetika ORR untuk mencapai tingkat praktis yang dapat digunakan dalam sel bahan bakar, katalis ORR katoda adalah dibutuhkan. Pada tahap teknologi saat ini, platinum (Pt) berbasis bahan adalah katalis yang paling praktis. Karena berbasis Pt ini katalis terlalu mahal untuk membuat bahan bakar yang layak secara komersial sel, penelitian ekstensif selama beberapa dekade terakhir telah difokuskan pada pengembangan katalis alternatif, termasuk logam mulia katalisator. Elektrokatalis alternatif yang dieksplorasi termasuk mulia logam dan paduan, bahan karbon, kuinon dan turunannya, senyawa, dan logam transisi. Untuk lebih meningkatkan kinerja ORR katalis berbasis Pt dan mencari alternatif katalis *non-Pt* ORR yang baru, selain itu sintesis katalis inovatif, mengkarakterisasi aktivitas katalis untuk desain katalis baru, optimasi kinerja menggunakan teknologi elektroda putaran termasuk *rotating disk electrode* (RDE).

Untuk penelitian tentang mekanisme reaksi elektroda dan kinetika, terutama reaksi reduksi oksigen (ORR) dengan modifikasi elektroda menggunakan *rotating disk electrode* (RDE) telah banyak digunakan terutama untuk ORR. Bagian penting dari teknik RDE adalah konveksi larutan elektrolit. Karena konveksi larutan, reaktan dalam larutan akan bergerak bersamaan konveksi pada tingkat transportasi yang sama. Dimana, *disk* elektroda dibuat untuk kontak dengan elektrolit larutan. Bila elektroda berputar, maka larutan akan mengalir dari curah ke permukaan, lalu disiram keluar sepanjang arah sejajar dengan permukaan *disk*, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.4.

Untuk pengukuran elektrokimia menggunakan teknik RDE, beberapa langkah diperlukan termasuk membuat instrumen RDE, sel elektrokimia, persiapan elektroda/elektrolit, koleksi data dan analisis. RDE mencakup *disk* konduktif yang disematkan ke *inert* bahan isolasi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.4(A). Pada prinsipnya, bahan konduktif dapat digunakan sebagai elektroda untuk kebutuhan khusus. Dalam membuat RDE yang berkualitas, beberapa perhatian khusus harus diberikan untuk memastikan mantel dan *disk* penyekat yang tepat untuk mencegah tepi *disk* dari kebocoran elektrolit. Itu poros menempel pada motor

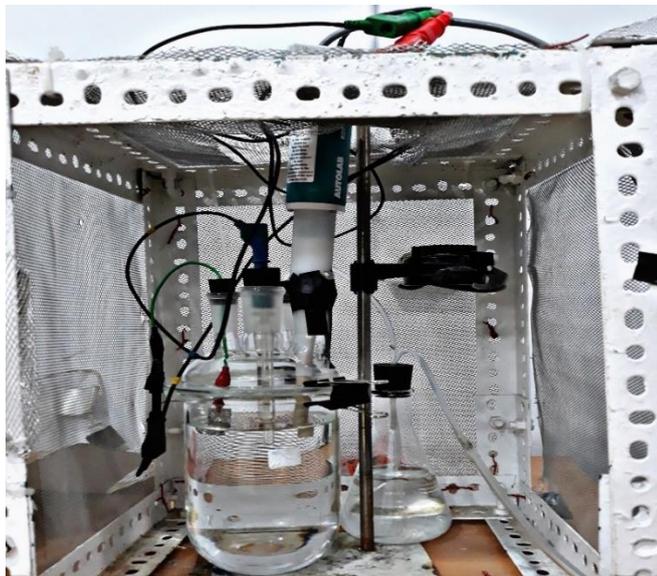
langsung dengan yang fleksibel poros berputar atau susunan katrol dan diputar pada putaran (rpm).



Gambar 2.4 Skema *Rotating Disk Electrode* (RDE) (Xing dkk, 2014).

Untuk mengevaluasi aktivitas katalis ORR, logam atau elektroda platina biasanya digunakan sebagai kolektor arus dimana lapisan katalis dilapisi. Ini adalah karena kedua bahan elektroda ini elektrokimia ORR-*inert* di atas rentang potensial elektroda. Motor (atau rotator) dengan kotak kontrol laju rotasi, bisa mengontrol putaran elektroda dengan tepat tingkat biasanya dari 100 sampai 4900 rpm. Selama elektroda berputar, larutan elektrolit akan dikirim ke permukaan elektroda, dan kemudian dilempar keluar dari permukaan elektroda, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.4(B) (Xing dkk, 2014). Dari kinerja katalis dalam ORR menggunakan RDE, sel elektrokimia yang digunakan secara normal adalah sel tiga elektroda konvensional, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.5. Untuk RDE sel elektrokimia, dimana elektroda kerja berputar pada tingkat rotasi yang tinggi, untuk menghindari aliran turbulen di dalam larutan elektrolit, wadah elektrolit harus berbentuk silinder dengan RDE yang berada di tengah. Selain itu, untuk tujuan yang sama, volume larutan elektrolit juga harus cukup besar. Dalam sel yang ditunjukkan pada Gambar 2.5, ada tiga elektroda: (1) elektroda kerja cakram berlapis katalis yang terbuat dari

magnetite dengan Pt, (2) *counter electrode* (Pt), dan (3) elektroda referensi (Ag/AgCl). Dan, mengukur voltametri siklik katalis, gas oksigen yang diberikan secara kontinyu. Untuk pengukuran ORR, oksigen digunakan untuk membersihkan larutan elektrolit agar oksigen terlarut dalam larutan elektrolit yang digunakan.



Gambar 2.5 Gambar Proses Elektrokatalis untuk ORR menggunakan Larutan KOH dengan Penambahan RDE.

2.5 Metal-Air Battery

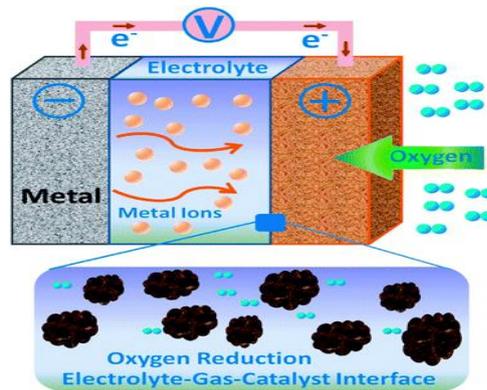
Metal-air battery adalah kombinasi dari anoda logam dengan kepadatan tinggi dan elektroda udara dengan struktur terbuka untuk menarik bahan aktif katoda, yaitu oksigen dari udara pada elektrokimia dan bahan kimia elektroda udara. Karakteristik *metal-air battery* adalah struktur selnya terbuka, karena menggunakan gas oksigen yang diakses dari udara bahan katoda yang dipakai. Diantara *metal-air battery*, logam seperti Ca, Al, Fe, Cd, dan Zn sesuai untuk sistem berair (Lee dkk, 2011). Dimana *metal-air battery* antara baterai tradisional dan sel bahan bakar. Keduanya memiliki fitur desain baterai tradisional pada logam yang digunakan sebagai elektroda negatif, serta memiliki kemiripan dengan sel bahan bakar konvensional yang berpori positif struktur elektroda dengan di *supply* oksigen dari udara sebagai reaktan.

Metal-air battery menggabungkan anoda logam, *air-electrode* pada katoda, dan dipisahkan oleh elektrolit yang bersifat konduktor atau terdiri dari anoda logam

dengan *self-discharge* serta beroperasi dengan kepadatan arus yang tinggi dan elektroda dengan prinsip difusi gas udara pada bagian katoda yang memberikan polarisasi yang rendah, operasi yang stabil dalam jangka waktu yang panjang. Sistem katoda pada *Metal-air battery* memiliki dua keunggulan dibandingkan dengan katoda pada baterai konvensional diantaranya, kapasitas muatan yang tidak terbatas dan massa yang rendah serta tidak bergantung pada kapasitasnya. Pada bagian katoda, masalah yang seringkali terjadi adalah rendahnya reaksi reduksi oksigen. Sehingga, dalam reaksi reduksi oksigen yang terjadi di katoda dilakukan elektrokatalis.

2.5.1 Reaksi Katoda Elektrokimia

Metal-air battery terdiri dari anoda logam, elektroda udara pada katoda dan pemisah yaitu elektrolit, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.6. Dasarnya, anoda logam teroksidasi dan melepaskan elektron ke sirkuit eksternal. Pada saat waktu yang sama, oksigen berdifusi ke katoda, menerima elektron dari anoda, dan tereduksi menjadi spesies yang mengandung oksigen. Logam ion yang dipisahkan dan spesies oksigen yang tereduksi bermigrasi di elektrolit dan bergabung untuk membentuk oksida logam. Untuk proses *metal-air battery* yang *rechargeable*, dengan pelapisan logam pada anoda dan oksigen berkembang di katoda. Karena kelarutan oksigen umumnya rendah dalam elektrolit cair dan katalis diperlukan untuk memfasilitasi tereduksinya, reaksi katoda elektrokimia terjadi pada *interface* cair-gas-padat yang disebut zona tiga fase dalam elektroda udara. Karena itu, sifat transportasi oksigen dari pergerakan elektrolit memberikan peran penting dalam menentukan kinerja baterai. Selain itu, jenis *metal-air battery* tergantung pada logam tertentu, elektrolit, dan bahan yang digunakan sebagai katoda.

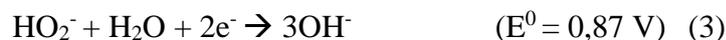


Gambar 2.6 Skema Struktur *Metal-air battery* pada Reaksi Katoda Elektrokimia.

2.5.1.1 Konfigurasi Elektrolit Encer

Logam seperti Li, Mg, Al dan Zn dapat bereaksi untuk menghasilkan hidrogen di media asam dengan kondisi panas yang terjadi korosi pada anoda dan elektrolit asam tidak cocok untuk aplikasi. Larutan alkali umumnya digunakan untuk *metal-air battery* berbasis air elektrolit.

Untuk ORR dalam kondisi alkali pada suhu kamar lebih menguntungkan daripada di kondisi asam karena kinetika yang lebih baik dan *overpotential* rendah. Reaksi reduksi pada katoda merupakan reaksi seri dari reaksi elektrokimia yang kompleks. Pada larutan elektrolit alkali, reaksi di katoda dapat dirumuskan sebagai berikut:



2.5.2 Material *Catalytic* untuk Elektroda Udara

Sebagai reaksi katoda dari *metal-air battery* umumnya proses elektrokimia katalitik, elektrokatalis dengan udara, elektroda memainkan peran penting dalam menentukan kinerja elektroda. Elektrokatalis untuk ORR telah menjadi subyek yang luas yang melibatkan katoda reduksi oksigen. Katoda katalis untuk sebagian besar menentukan efisiensi konversi energi.

2.5.2.1 Logam Mulia

Logam mulia seperti logam Pt-*group* dan Pt, telah dipelajari secara intensif sebagai katalis untuk ORR karena memiliki stabilitas tinggi dan aktivitas elektrokatalitik tinggi. Pt dipilih sebagai bahan acuan dalam katalis alternatif. Namun, kelangkaan dan mahalnya biaya Pt membuat kebutuhan untuk meningkatkan aktivitas katalitik dan stabilitas sebagai pertimbangan.

2.5.2.2 Oksida Logam Transisi

Keuntungan oksida logam transisi umumnya meliputi kelimpahan tinggi, biaya rendah, dan ramah lingkungan. Meskipun beberapa dari mereka tidak memiliki stabilitas yang efisien dalam media asam, umumnya mereka cukup stabil dalam elektrolit basa, dan membuat senyawa ini memiliki potensi untuk elektrokatalis elektrokimia. Salah satu contoh besi oksida yang berukuran nanometer. Berstruktur nano mendukung besi oksida dapat memodifikasi permukaan struktur elektronik dari Pt dan memberikan tinggi struktural dan stabilitas kimia karena logam yang kuat dan digunakan sebagai katoda efisien elektrokatalis. Dimana logam transisi awal dari kelompok VII dan VIII elemen seperti, Mn, Fe, Co dan Ni yang memiliki beberapa valensi, sehingga dalam berbagai oksida dan karbida.

2.6 Penelitian Terdahulu

Berikut merupakan penelitian tentang nanopartikel magnetite, elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen, sampai aplikasi sebagai *metal-air battery* yang telah dilakukan menggunakan metode elektrokimia seperti yang dijelaskan pada Tabel 2.1 berikut.

Tabel 2.1 Penelitian Terdahulu.

No.	Peneliti	Metode	Hasil Penelitian
1.	(Fajaroh dkk, 2011)	Elektrode: besi (1 pasang)	Nanopartikel <i>magnetite</i> berdiameter 5-27 nm dengan

		Elektrolit dan <i>electroplating</i> : larutan FeSO ₄ dengan elektrolit air demin dengan elektrolisis voltase 10-20 V dan waktu 12 jam	pengotor FeOOH <i>yieldnya</i> 0,3-0,7 gram
2.	Rizki dkk (2015)	Metode elektrokimia sederhana menggunakan multielektroda	Partikel magnetite murni menggunakan multielektroda dengan penambahan NaOH, <i>yield</i> yang dihasilkan 0,2-3,7 gram dan berdiameter 20-40 nm.
3.	(Chen, Choi, Wang, Li dan Chen, 2011)	Elektrokatalis untuk ORR pada material non-mulia sebagai <i>Zinc-air battery</i>	Digunakan material FeCo-EDA dan Pt/C untuk <i>zinc-air battery</i> . <i>Power density</i> 67% lebih tinggi untuk katalis FeCo-EDA dibandingkan dengan Pt/C.
4.	(S. Cheng, 2012)	Elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen elektrokimia	Digunakan material Pt, Pt- <i>group</i> , karbon sebagai elektrokatalis.
5.	(Li dkk, 2013)	<i>Hybrid</i> elektrokatalis untuk ORR dan OER pada <i>Zinc-air battery</i>	Material CoO/CNT <i>hybrid oxygen reduction catalyst</i> , dan <i>primay Zn-air battery</i> menghasilkan <i>density power discharge</i> tinggi ~265 mWcm ⁻² ,

			<i>current density ~200 mAcm⁻² pada 1 V, dan energy density >700 Wh kg⁻¹.</i>
--	--	--	--

BAB 3

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan untuk pembentukan nanopartikel magnetite berbasis pelat besi bekas secara multielektroda dan proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen sebagai katoda *metal air battery*. Pelat besi yang banyak kandungan Fe akan dijadikan sebagai bahan utama dalam pembentukan magnetite dan proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen melalui proses elektrokimia. Penelitian ini akan dilakukan dalam dua tahap secara berturut-turut. Tahap pertama, telah dilakukan pembentukan nanopartikel magnetite berbasis pelat besi bekas menggunakan multielektroda secara elektrokimia. Dari penelitian ini dihasilkan *output* produk yang berupa nanopartikel magnetite dengan kemurnian tinggi dan *yield* lebih besar dalam proses lebih singkat, yaitu berupa serbuk magnetite berwarna hitam dengan penerapan beda potensial 30 V pada pH 7 secara sistem konfigurasi zig-zag yang digunakan sebagai bahan dasar dalam proses selanjutnya. Sedangkan pada tahap kedua, dilakukan dengan membuat katoda dari nanopartikel magnetite yang di *coating* pada *template* berpori yaitu *nickel foam*, dilanjutkan dengan proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen sehingga didapatkan katoda yang terlapisi nanopartikel magnetite pada *nickel foam*. Oksigen jenuh dari pelarutan gas oksigen dalam air dialirkan secara kontinyu dalam sistem pengujian elektrokatalis, baik pada uji *Cyclic Voltametry (CV)*, Polarisasi Linier, *Rotating Disk Electrode (RDE)* maupun *Battery Analyzer*. Dan, dilanjutkan dengan uji performa baterai dari katalis melalui *Battery Analyzer*. Katalis sebagai katoda *metal-air battery* dan logam pendukung yang digunakan adalah logam Zn dari jenis baterai konvensional yang sebagai anoda untuk proses analisis baterai. Performa *metal-air battery* yang diuji menggunakan *battery analyzer series eight channel* diatur pada satu *cycle* untuk mengetahui performa baterai pada pemakaian *primary battery* dalam larutan elektrolit KOH.

3.1 Alat dan Bahan Penelitian

3.1.1 Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah mesin pemotong pelat besi bekas, *grinder*, *beaker glass*, gelas ukur, *magnetic stirrer*, pengaduk *stirrer*, corong kaca, catu daya DC, pH meter, *petridish*, spatula, neraca analitik, oven, pipet tetes, cawan keramik, autolab *Potensiostat*, *Electrocatalyst set*, *Rotating Disk Electrode*, *Battery Analyzer set* dan sarung tangan.

3.1.2 Bahan Penelitian

Bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah pelat besi bekas, *demineralized water*, Asam Klorida (HCl), *Nickel foam*, *Polyvinylidenediflouride* (PVdF), *N-Methylpyrrolidone* (NMP), *Acetylene Black* (AB), (tiga sel elektroda: platina (counter), Ag/AgCl (reference), magnetite (working)), Gas Oksigen, Osilator listrik, Kalium Hidroksida (KOH), dan logam *Zinc* dari baterai ABC.

3.2 Variabel Penelitian

Variabel penelitian yang digunakan pada penelitian ini adalah:

3.2.1 Kondisi yang Ditetapkan

a. Proses Sintesis

- Dimensi pelat besi = 130 mm x 30 mm x 1 mm
- Voltase = 30 Volt
- pH = 7
- Bentuk rangkaian = Zig-zag

b. Proses Elektrokatalis

- Dimensi *nickel foam* = 1 cm x 2 cm
- Dimensi loading magnetite pada katoda = 1 cm x 1 cm

c. *Battery Analyzer*

- Dimensi *nickel foam* = 1 cm x 2 cm

- Dimensi loading magnetite pada katoda = 1 cm x 1 cm
- Dimensi logam Zn = 1 cm x 2 cm

3.2.2 Variabel

a. Proses Elektrokatalis

- Katoda = tanpa dan dengan *acetylene black*
- Konsentrasi KOH = 0,1 M dan 0,6 M
- *Scan rate* = 10 mV/s dan 100 mV/s

b. Rotating Disk Electrode

- Putaran (rpm) = 100, 200, 400, 800, 1600, 3200
- Konsentrasi KOH = 0.1M dan 0.6M
- *Scan rate* = 10 mV/s dan 100 mV/s

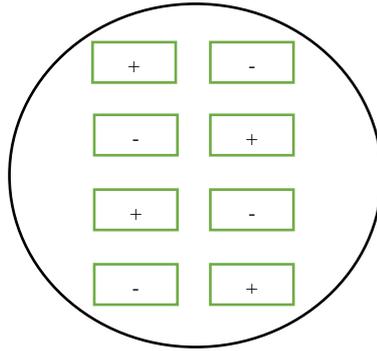
c. Battery Analyzer

- ✓ Konsentrasi KOH = 0,1 M dan 0,6 M

3.3 Prosedur Penelitian

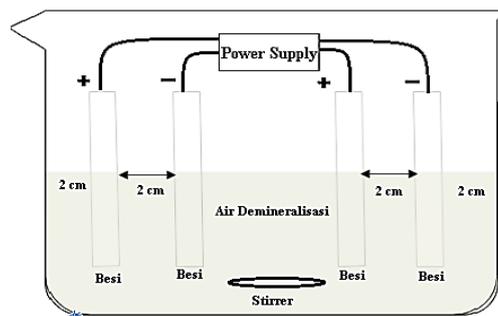
3.3.1 Pembentukan Nanopartikel Magnetite

Pembuatan nanopartikel magnetite melalui metode elektrokimia. Sebelumnya, dilakukan terlebih dahulu pemotongan pelat besi bekas menggunakan mesin pemotong dengan dimensi 130 mm x 30 mm x 1 mm. Kemudian di-*grinder* untuk menghaluskan dan meratakan bentuk pelat. Setelah diperoleh pelat besi yang rata, selanjutnya pelat besi bekas dilakukan pencucian dengan HCl 1M untuk menghilangkan karat yang menempel pada besi. Sintesis dilakukan dengan mengatur konfigurasi rangkaian secara multielektroda. Jenis rangkaian dengan masing-masing dimensi pelat besi yang tercelup 80 mm x 30 mm x 1 mm sebanyak 8 pelat besi dengan bentuk konfigurasi rangkaian yang digunakan pada penelitian ini adalah bentuk konfigurasi zig-zag seperti pada Gambar berikut 3.1. Dari bentuk konfigurasi zig-zag yang diterapkan dalam proses sintesis adalah katoda dan anoda bergantian diletakkan berlawanan dengan jarak tiap pasang yakni 2 cm serta jarak antar elektroda perpasang yaitu $\pm 0,2$ cm.



Gambar 3.1 Bentuk Konfigurasi Rangkaian secara Zig-zag.

Selanjutnya disintesis dalam *beaker glass* pada volume 5000 ml yang berisi larutan elektrolit berupa *demineralized water* sebanyak 2200 ml dengan dipasangkan pelat besi pada rangkaian zig-zag melalui metode elektrokimia dengan menyambungkan kedua elektroda besi melalui catu daya *Direct Current* (DC). Sintesis dilakukan dengan satu tahap yaitu tanpa *electroplating*, dengan tujuan proses sintesis lebih singkat dan menghasilkan *yield* yang lebih besar. Hasil sintesis digunakan dalam bahan dasar proses selanjutnya, yaitu diperoleh sampel magnetite dengan penerapan beda potensial 30 V pada pH 7 secara sistem konfigurasi zig-zag. Ini merupakan skema alat penelitian untuk sintesis magnetite yang dapat dilihat pada Gambar 3.2 berikut.



Gambar 3.2 Skema Alat Sintesis Nanopartikel Magnetite

3.3.2 Pembuatan Katoda

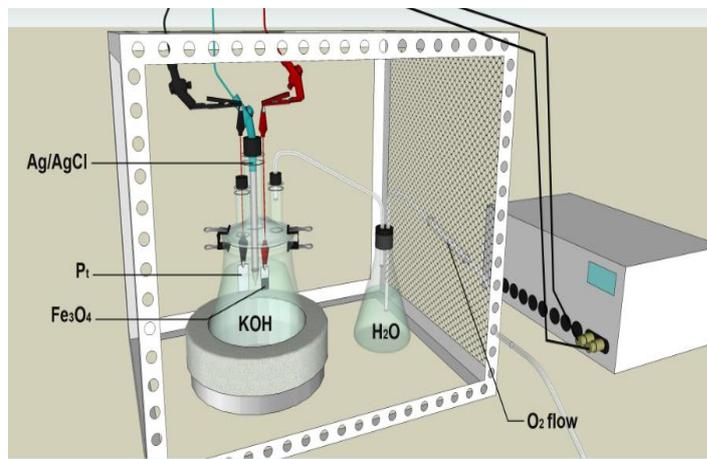
Pembuatan katoda dilakukan dengan pelapisan magnetite dari sampel untuk pH 7 pada voltase 30 V secara sistem rangkaian zig-zag di *template* berpori yaitu *nickel foam* dengan ukuran 1 cm x 2 cm. Kemudian, dilakukan penambahan

Polyvinylidenedifluoride (PVdF) sebagai binder yang berfungsi untuk merekatkan partikel magnetite ke *nickel foam* sampai distribusi partikelnya secara visual merata. Selanjutnya, dilakukan penambahan *solvent* yaitu *N-Methylpyrrolidone* (NMP) sambil diaduk hingga berbentuk pasta. Massa magnetite yang digunakan sebesar 0,02 gram, PVdF sebesar 0,0015 gram, dan *solvent* (NMP) tergantung kondisi bahan. Pasta yang terbentuk, kemudian di *coating* pada *nickel foam* yang selanjutnya dikeringkan dalam oven dengan temperatur 80⁰C selama 3 jam. Setelah itu, lapisan magnetite pada *nickel foam* sebagai elektroda kerja (*working electrode*). Bagian yang terlapis magnetite adalah berukuran 1 cm x 1 cm pada *nickel foam*. Dengan proses yang sama, dilakukan variasi selain percampuran binder dan *solvent*, yaitu campuran magnetite, PVdF, *Acetylene Black*, dan NMP. Tujuan dilakukan variasi komposit material katalis adalah untuk pembandingan data dalam proses elektrokatalis pada teknik elektrokimia.

3.3.3 Elektrokatalis untuk Reaksi Reduksi Oksigen (ORR)

Dilakukan proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen dari bahan nanopartikel magnetite dengan teknik elektrokimia yaitu *cyclic voltametry* (CV) dan polarisasi linier. Teknik pengukuran ini digunakan untuk mengetahui kinerja elektrokatalis dengan terbentuknya reaksi yang terjadi dan kurva polarisasi akibat proses elektrokatalis yang di *supply* oksigen. Untuk uji elektrokimia yaitu *cyclic voltametry* (CV) digunakan alat *Potensiostat* (HZ-3000 *Automatic Polarization*), yang menggunakan tiga sel elektroda yaitu nanopartikel magnetite dari sampel pH 7 dan voltase 30 V secara zig-zag yang terlapis pada *nickel foam* sebagai elektroda kerja, platina (Pt) sebagai elektroda lawan, dan Ag/AgCl sebagai elektroda acuan seperti pada Gambar 3.3. Pada analisis ini digunakan larutan elektrolit Kalium Hidroksida (KOH) dengan konsentrasi 0,1M dan 0,6M. Tegangan diatur dalam rentang -1 sampai 1 V dengan *scan rate* 10 mV/s dan 100 mV/s. Hasil pengujian ini berupa kurva CV dan terdapat *peak* pada daerah katodik ataupun anodik. Adanya *peak* di daerah katodik menunjukkan adanya reaksi yang tereduksi dari oksigen, karena pengaruh *supply* oksigen terus-menerus memberikan efek reaksi di daerah tersebut.

Sedangkan pada uji Polarisasi linier juga digunakan tiga elektroda seperti pada uji CV diatas. Ketiga elektroda tersebut dihubungkan dengan alat *Potensiostat*, dengan material yang sama dalam konsentrasi larutan elektrolit KOH 0,1M dan 0,6M. Pada saat proses polarisasi, potensial divariasikan dari -0,1 sampai +0,1 V sehingga aliran arus saat terjadinya polarisasi bisa terukur. Hasil pengujian ini ditunjukkan dalam bentuk kurva ORR ataupun OER. Kurva tersebut menghubungkan antara rapat arus dengan voltase pada elektroda kerja yang menghasilkan batas reaksi yang terjadi antara ORR dan OER.



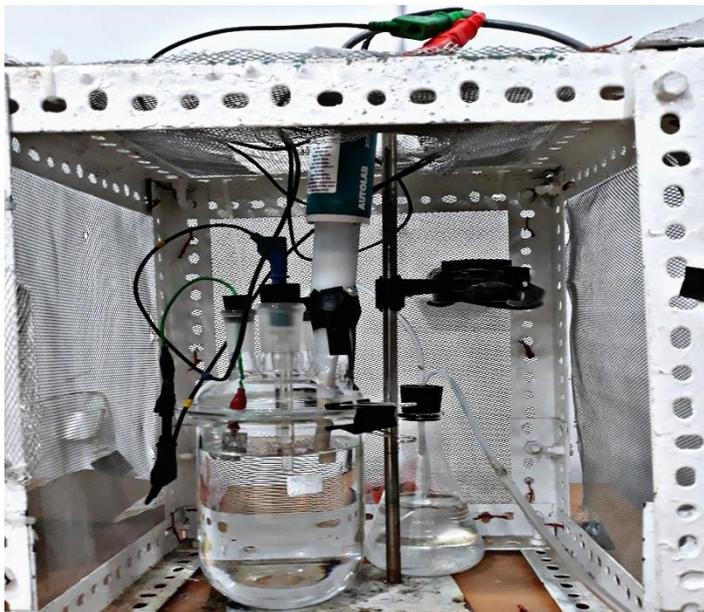
Gambar 3.3 Gambar Proses Elektrokatalis untuk ORR menggunakan Larutan KOH.

- ✓ Keterangan peralatan pada proses elektrokatalis, yang dilakukan dalam 3 sel elektroda yaitu sebagai berikut:
 1. *Working electrode* (katoda) = Katalis dari magnetite (Fe_3O_4)
 2. *Counter electrode* (anoda) = Platina
 3. *Reference electrode* = Ag/AgCl, KCl 3M memiliki nilai potensial vs SHE $E^0/V = 0,210$

Dan larutan elektrolit yang digunakan adalah KOH 0,1 M dan 0,6 M.

Selain itu, proses elektrokatalis dari sampel nanopartikel magnetite dapat diketahui kinetika reaksinya melalui *Rotating Disk Electrode* (RDE) dengan diterapkan putaran (rpm) tertentu. RDE dihubungkan dengan alat *Potensiostat* dan

dianalisis menggunakan *Linier Sweep Voltammetry (LSV)* dan *Cyclic Voltammetry (CV)*, seperti terlihat pada Gambar 3.4 berikut.



Gambar 3.4 Gambar Proses Elektrokatalis untuk ORR menggunakan Larutan KOH dengan Penambahan RDE.

- ✓ Keterangan peralatan pada proses elektrokatalis dengan pendukung RDE, yang dilakukan dalam 3 sel elektroda yaitu sebagai berikut:
 1. *Working electrode* (katoda) = magnetite (Fe_3O_4) pada *rotating RDE*
 2. *Counter electrode* (anoda) = Platina
 3. *Reference electrode* = Ag/AgCl, KCl 3M memiliki nilai potential vs SHE $E^0/V = 0,210$

Dan larutan elektrolit yang digunakan adalah KOH 0,1 M dan 0,6 M.

3.3.4 *Battery Analyzer*

Analisis baterai merupakan proses analisis performa baterai dari material yang digunakan. Analisis baterai ini dilakukan dengan cara elektrokatalis yang dihubungkan pada alat *battery analyzer* yang di *supply* oksigen. Proses ini sama seperti proses elektrokatalis sebelumnya, hanya saja sel elektroda yang digunakan sedikit berbeda dari proses sebelumnya. Dimana sel elektroda yang digunakan adalah secara sel primer, sampel dari magnetite dengan pH 7 dan voltase 30 V secara zig-zag dengan penambahan binder PVdF pada katalis yang terlapsi pada

nickel foam sebagai katoda dan logam Zn sebagai anoda yang di *supply* oksigen terus-menerus seperti ditunjukkan pada Gambar 3.5.

Digunakan logam Zn karena berpotensi hemat biaya, densitas energi cukup tinggi, penyimpanan bahan bakar yang mudah, dan tidak mudah terbakar. Hal ini, memiliki peran penting dalam aplikasi *metal-air battery* yaitu logam Zn berpengaruh pada performa baterai dengan kapasitas muatan yang cukup besar.



Gambar 3.5 Gambar Rangkaian *Battery Analyzer* dengan Elektrokatalis.

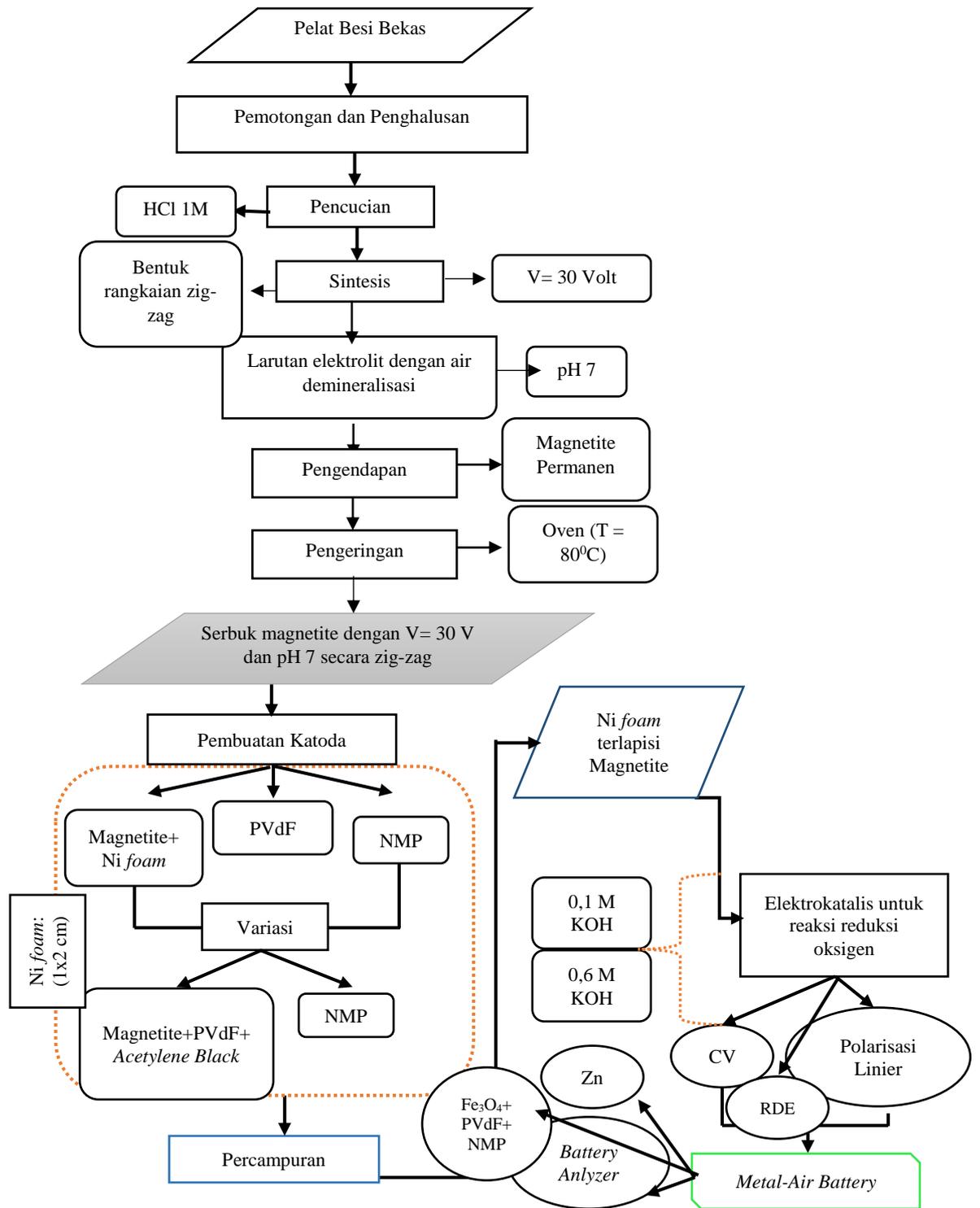
✓ Keterangan skema pada analisis baterai yaitu sebagai berikut:

1. Katoda = Katalis dari magnetite (Fe_3O_4)
2. Anoda = Logam Zn

Dan larutan elektrolit yang digunakan adalah KOH, yang di *supply* oleh oksigen dengan dihubungkan pada alat *battery analyzer series eight channel* diatur pada setengah *cycle* untuk mengetahui performa baterai pada pemakaian *primary battery*.

3.3.5 *Flow Chart* Elektrokatalis untuk ORR dari Nanopartikel Magnetite sebagai Katoda *Metal-Air Battery*

Berikut merupakan *flow chart* proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen berbasis nanopartikel magnetite sebagai katoda *metal-air battery* yang dilakukan di Laboratorium elektrokimia dan korosi mulai dari pembentukan nanopartikel magnetite sampai aplikasi sebagai kataoda *metal-air battery*.



Gambar 3.6 Flow Chart Proses Elektrokatalis untuk ORR berbasis Nanopartikel Magnetite sebagai Katoda Metal-Air Battery.

3.3.6 Karakterisasi Produk

Karakterisasi produk dilakukan untuk uji performa elektroda pada *metal-air battery*, baik untuk katoda maupun anoda yang digunakan. Serta, dilakukan analisis peforma baterai seperti berikut.

3.3.6.1 X-ray Diffractometer (XRD)

Sampel hasil sintesis diuji menggunakan XRD tipe *Philips X'Pert*. Pengujian dilakukan di Laboratorium Material dan Metalurgi, ITS Surabaya. Pengukuran ini dilakukan pada sudut 15-65° dan step size 0,04° dengan tegangan 40 kV dan arus 30 mA menggunakan target Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Kemudian dari hasil XRD ini dilakukan identifikasi fasa.

3.3.6.2 Cyclic Voltametry (CV)

Pada uji ini, menggunakan peralatan *Potensiostat (HZ-3000 Automatic Polarization)*, dimana menggunakan nanopartikel magnetite yang terlapisi pada *Ni foam* sebagai elektroda kerja, platina sebagai elektroda lawan (Counter), Ag/AgCl sebagai elektroda acuan (Reference). Pada analisa ini menggunakan larutan elektrolit KOH 0,1M dan 0,6M, tegangan diatur dalam rentang -1 sampai +1 V dengan *scan rate* 10 mV/s dan 100 mV/s. Nanopartikel magnetite yang akan dianalisa sebagai katoda pada elektrokatalis diatur dengan luasan 1 cm² yang dikontakkan dengan larutan baik untuk satu sisi maupun dua sisi. Hasil pengujian ini berupa kurva *cyclic voltametry*, dengan reaksi yang terjadi di daerah katodik dan nilai potensialnya dapat diketahui.

3.3.6.3 Linier Sweep Voltammetry (LSV)

Linear sweep voltammetry adalah istilah umum untuk suatu teknik voltammetry dimana potensial yang diberikan pada elektroda kerja dengan variasi waktu linier. Metode ini juga mencakup polarografi, siklik voltammetri, dan voltametri *disk* rotasi. *Slope* yang dihasilkan dari metode ini memiliki unit potensial (volt) per satuan waktu, dan biasanya disebut laju selusur percobaan. Digunakan dengan alat *rotating disk electrode* dari

sampel magnetite dalam larutan 0,1M dan 0,6M KOH dan variasi rpm 100, 200, 400, 800, 1600, dan 3200 rpm.

3.3.6.4 Polarisasi Linier

Untuk uji polarisasi linier, juga digunakan 3 elektroda seperti pada uji CV. Ketiga elektroda ini dihubungkan dengan *Potensiostat* dan dilakukan polarisasi dalam larutan KOH 0,1M dan 0,6M. Sebelum proses, diukur potensial keseimbangan material yang akan dianalisa dengan menggunakan pengukuran OCP sampai dV/dt konstan (mencapai keadaan stabil). Hasil pengujian ini ditampilkan dalam bentuk kurva ORR ataupun OER.

3.3.6.5 Battery Analyzer

Pada uji ini, menggunakan perlatan *battery analyzer set* yaitu BTS8 series (eight channel battery analyzer) dimana menggunakan elektrokatalis dari material Fe_3O_4 sebagai katoda dan logam Zn sebagai anoda. Pada analisis ini menggunakan larutan KOH 0,6M maupun 0,1M. Hasil dari analisis ini adalah mengetahui kondisi *charge* atau *discharge* dan *capacity specific* yang dihasilkan.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 4

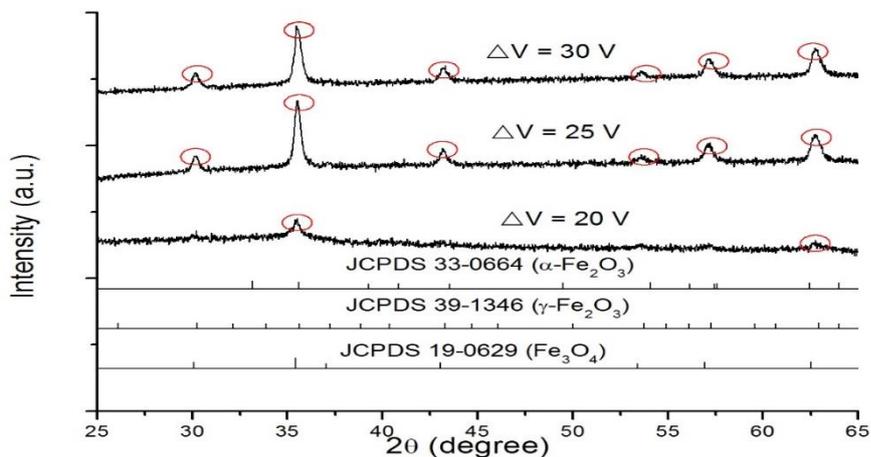
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Proses Pembentukan Nanopartikel Magnetite

Proses pembentukan nanopartikel magnetite melalui multielektroda secara elektrokimia menghasilkan sampel seperti pada Gambar 4.1 dan 4.2. Gambar 4.1 menunjukkan bentuk magnetite yang berwarna hitam untuk sampel hasil sintesis selama 3 jam pada kondisi pH 7 secara zig-zag. Untuk Gambar 4.2 terlihat bahwa fasa yang terbentuk adalah fasa magnetite (Fe_3O_4) (JCPDS 19-0692). Jadi, bahan dasar magnetite dari pelat besi bekas, melalui proses elektrokimia secara multielektroda menghasilkan fasa tunggal magnetite.



Gambar 4.1 Bentuk Magnetite Hasil Sintesis.



Gambar 4.2 Pola Difraksi (Radiasi $\text{CuK}\alpha$) Data XRD Hasil Sintesis Magnetite pada pH 7 secara Sistem Konfigurasi Zig-zag (Rizki dkk, 2015).

Pembentukan nanopartikel magnetite telah dilakukan, dengan sintesis menggunakan metode elektrokimia secara multielektroda yang menghasilkan partikel magnetite berupa serbuk halus berwarna hitam seperti pada Gambar 4.1. Menggunakan multielektroda bertujuan untuk mempersingkat waktu dalam pembentukan partikel magnetite. Hasil uji XRD diperoleh fasa magnetite 100% untuk semua sampel. Dimana, fasa yang terbentuk adalah fasa magnetite (Fe_3O_4) sesuai dengan pola standar magnetite (JCPDS 19-0692).

Gambar 4.2 terlihat bahwa beda potensial mempunyai pengaruh terhadap kualitas magnetite yaitu pada beda potensial 20-30 V memiliki kristalinitas semakin tinggi dan kuantitas *peak* semakin bertambah jika beda potensial semakin besar. Terlihat bahwa pada potensial 20 V, *peak* yang terbentuk memiliki kristalinitas paling rendah dan jumlah *peak* sedikit dibandingkan dengan voltase 20-30 V. Selain itu, pada voltase 25 V dan 30 V kristalinitas *peak* dan jumlah *peak* semakin meningkat dengan bertambahnya beda potensial yang diterapkan. Hal ini dikarenakan bertambahnya potensial akan mengakselerasi produksi ion OH^- dari reduksi air di katoda menuju anoda dengan lebih cepat, dan konsentrasi ion OH^- di anoda meningkat dan keadaan ini sangat kondusif bagi pembentukan magnetite. Sehingga, kristalinitas bertambah dengan meningkatnya beda potensial seperti pada Gambar 4.2. Hal lain dalam pembentukan magnetite dengan proses elektrolisis adalah seberapa beda potensial yang harus dipasang di antara kedua elektroda agar reaksi dapat berlangsung. Karena elektrolisis berlangsung dalam suatu sel yang terdiri atas sirkuit internal dan eksternal, maka beda potensial yang mampu menghasilkan reaksi dan sangat dipengaruhi oleh banyak faktor, salah satunya yaitu *overpotential* yang dibutuhkan sistem untuk bereaksi. Faktor ini akan menaikkan potensial dalam proses sintesis untuk mendapatkan magnetite yang lebih besar. Berdasarkan Gambar 4.2, pada beda potensial 20-30 V pola difraksinya mengalami perubahan ketika diterapkan potensial lebih besar dan jarak antar elektroda kecil yaitu 2 cm. Namun, pada voltase 20 V bentuk kristalinitasnya rendah jika dibandingkan dengan voltase 25-30 V. Pada voltase 25-30 V memiliki kristalinitas yang meningkat dan jumlah *peak* semakin bertambah dengan kenaikan voltase. Konsentrasi ion hidroksil hasil reduksi air di katoda bertambah dengan makin meningkatnya voltase. Ion-ion akan berdifusi dan bermigrasi dengan lebih cepat

menuju anoda, sehingga pertumbuhan magnetite berlangsung konduktif dan kristalinitas partikel bertambah. Karena bentuk kristalinitas dari voltase 25-30 V hampir sama, yaitu memiliki kristalinitas dan jumlah *peak* yang sama, dan tidak ada perbedaan yang signifikan di antar keduanya sehingga dalam penelitian ini digunakan sampel magnetite pada beda potensial terbesar yaitu beda potensial 30 Volt pada kondisi pH 7 secara zig-zag untuk proses selanjutnya yang sebagai katalis. Dengan kristalinitas yang tinggi diharapkan memberikan pengaruh baik terhadap proses selanjutnya yaitu proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen. Karena pada beda potensial 30 V menghasilkan fasa magnetite yang kristalin lebih tinggi dan memiliki pengaruh terhadap kinerja elektrokatalis. Dimana, kristalinitas yang tinggi memiliki sisi aktif yang besar dalam proses reaksi dari material yang diterapkan. Sehingga, kristalinitas yang tinggi memiliki pengaruh terhadap kinerja elektrokatalis karena memiliki aktivitas elektrokatalitik yang baik dan stabil. Menurut Fajaroh dkk (2011) bahwa fasa magnetite yang kristalin tinggi dapat mempercepat reaksi yang terjadi antar partikel dan mampu menghasilkan material yang tergolong stabil.

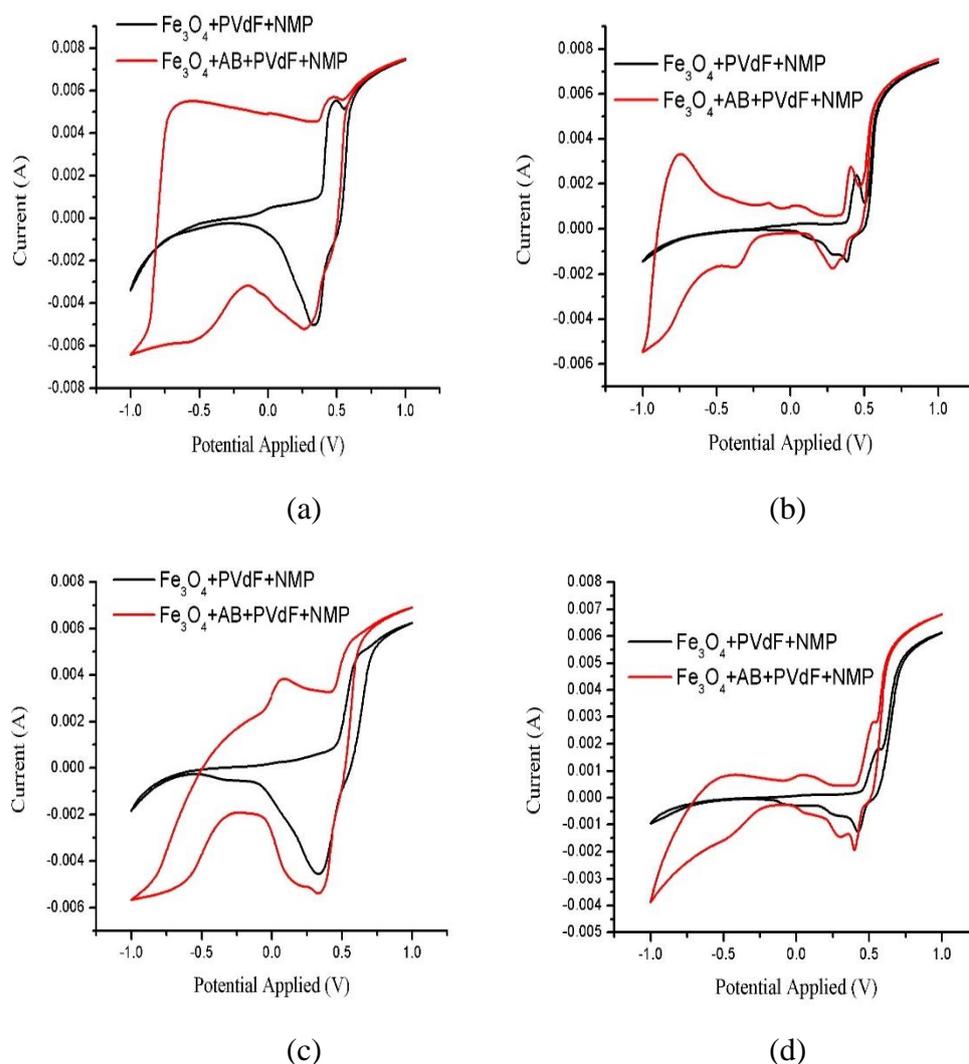
4.2 Proses Elektrokatalis untuk Reaksi Reduksi Oksigen (ORR)

Proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen yang dilakukan dengan uji CV, LSV, dan polarisasi linier seperti pada Bab 3 yang dijelaskan. Pada saat uji CV, magnetite berfungsi sebagai katoda dan platina sebagai anoda. Sedangkan larutan elektrolit yang digunakan adalah KOH, dimana akan menjadi ion K^+ dan OH^- . Ion OH^- akan bergerak menuju magnetite yang berfungsi sebagai katoda yang dialirkan listrik ke elektroda kerja dan elektroda lawan dengan beda potensial tertentu. Apabila beda potensial yang diberikan lebih dari potensial standar reaksi oksidasi OH^- , akan terjadi reaksi oksidasi OH^- di katoda.

4.2.1 Cyclic Voltammetry (CV)

Gambar 4.3 menunjukkan hasil kurva CV yang terlihat bahwa terjadi reaksi reduksi di daerah katodik dengan nilai potensial terbesar sekitar 0,4 V. Reaksi yang terjadi di daerah katodik dengan nilai beda potensialnya sebesar $E^0/V = 0,401$. Karena menggunakan *reference electrode* Ag/AgCl, maka nilai *range* beda

potensial maksimal adalah $E + E^0$ Ag/AgCl yaitu dengan larutan KCl 3M sebesar 0,210 (Potential vs SHE). Namun, pada setiap kurva yang dihasilkan terdapat perubahan reaksi yang terjadi di daerah katodik ataupun anodik. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi melarutnya ion pada larutan. Hasil uji CV diperoleh reaksi yang terjadi di daerah katodik yaitu nilai potensial maksimalnya sekitar 0,40 V dari sampel magnetite yang diterapkan *scan rate* 10 mV/s. Sedangkan pada sampel magnetite yang diterapkan *scan rate* 100 mV/s, nilai potensialnya rata-rata sekitar 0,35 V seperti terlihat pada Gambar 4.3 berikut.



Gambar 4.3 Kurva CV dari Beda Potensial 30 V secara Konfigurasi Zig-zag dengan pH 7 pada Sampel tanpa dan dengan *Acetylen Black*: (a) *scan rate* 100 mV/s (b) *scan rate* 10 mV/s dalam 0,6M KOH, (c) *scan rate* 100 mV/s (d) 10 mV/s dalam 0,1M KOH.

Berdasarkan Gambar diatas menunjukkan bahwa hasil kurva CV terjadi reaksi di daerah katodik yang berarti reaksi reduksi disebabkan dari peran oksigen. Karena oksigen jenuh dari pelarutan gas oksigen dalam air dialirkan secara kontinyu dalam sistem pengujian elektrokatalis, maka dapat terjadi reaksi reduksi oksigen dengan nilai potensial maksimum 0,40 V yang mana sesuai dengan nilai standarisasi di SHE yaitu nilai beda potensialnya sebesar $E^{\circ}/V = 0,401$. Hasil kurva CV dari sampel magnetite tersebut mengidentifikasi bahwa kinerja elektrokatalis berhasil dan bagus dalam penerapan aplikasi sebagai katoda *metal-air battery*. Pada dasarnya, pengaruh oksigen yang diberikan terus-menerus akan berdifusi ke katoda yaitu sampel katalis, menerima elektron dari anoda, dan tereduksi menjadi spesies yang mengandung oksigen. Karena kelarutan oksigen umumnya rendah dalam elektrolit cair, maka kehadiran katalis yang sebagai *working electrode* berperan penting untuk reaksi reduksi. Sehingga, sampel magnetite yang diterapkan pada konsentrasi larutan elektrolit 0,6M KOH dan *scan rate* 10 mV/s memiliki nilai potensial lebih maksimal dan berpotensi terjadi reaksi yang *reversible*, yaitu reaksi di daerah katodik maupun anodik dibandingkan dengan konsentrasi larutan 0,1M KOH dan *scan rate* 100 mV/s.

Selain sampel magnetite yang ditambahkan dengan perekat PVdF saja, digunakan sampel magnetite yang dikompositkan dengan *acetylene black* dan perekat PVdF untuk pembandingan data dalam proses elektrokatalis untuk ORR. Hasil kurva CV dari sampel tersebut menunjukkan bahwa terjadi perubahan luas spesifik yang lebih berbentuk kotak seperti yang terlihat pada Gambar 4.3. Berdasarkan Gambar diatas terlihat bahwa penambahan *acetylene black* dalam magnetite pada konsentrasi larutan 0,6M KOH dan *scan rate* 100 mV/s menghasilkan kurva berbentuk kotak dan luas dengan nilai potensial sebesar 0,30 V yang terjadi reaksi di daerah katodik maupun anodik. Sedangkan pada *scan rate* 10 mV/s, luas spesifik lebih mengerucut sempit dan juga terjadi reaksi di daerah katodik dan anodik. Seperti halnya dalam konsentrasi larutan 0,1M KOH, hampir sama terjadi reaksi di daerah katodik maupun anodik dengan nilai potensial sekitar 0,30 V. Namun, konsentrasi 0,1M KOH luas spesifiknya lebih kecil dibanding 0,6M KOH. Hal ini berarti pengaruh dari konsentrasi larutan elektrolit sangat berpengaruh terhadap hasil kurva CV dalam proses elektrokatalis. Karena, pada

konsentrasi larutan elektrolit yang semakin besar akan menaikkan nilai potensial dan luas spesifik. Begitupun dengan pengujian pada *scan rate* yang semakin besar akan menaikkan arus dan berpotensi terjadi reaksi yang *reversible*. Pengujian pada variabel *scan rate* dilakukan untuk mengetahui rentang potensial terbaik sehingga dapat menjadi acuan dalam penggunaan katoda *metal-air battery*. Pada prinsipnya, *metal-air battery* menyimpan energi melalui *adsorbs* ion pada antarmuka elektroda-elektrolit tanpa perpindahan elektron.

Hasil uji CV ini menunjukkan proses elektrokatalis untuk menghasilkan reaksi reduksi oksigen dari semua sampel. Namun, ada sampel yang terjadi reaksi di daerah katodik maupun anodik yaitu umumnya pada sampel katalis dalam konsentrasi larutan 0,6M KOH dan *scan rate* 10 mV/s. Sedangkan pada konsentrasi larutan 0,1M KOH umumnya terjadi reaksi di daerah katodik saja, dan ini merupakan kondisi reaksi reduksi oleh oksigen yang bukan *reversible*. Dari setiap sampel dapat diketahui reaksi yang terjadi dan nilai potensial maksimum, serta mengetahui luas spesifik grafik dari reaksi yang terjadi. Jadi, sampel pada larutan konsentrasi elektrolit terbesar dan *scan rate* terkecil akan menghasilkan reaksi yang *reversible* untuk sampel tanpa penambahan *acetylene black*. Namun, khusus untuk dengan penambahan *acetylene black* akan menghasilkan *reversible* baik dari *scan rate* dan konsentrasi larutan elektrolit terbesar maupun terkecil. Untuk luas spesifik grafik dapat dihitung menggunakan prinsip *trapezoidal* menggunakan *excel* ataupun menggunakan analisis perhitungan *software* Origin (lengkapnya lihat di Appendix). Karena luas spesifik grafik berguna untuk mengetahui nilai kapasitansi spesifik dengan menggunakan perhitungan persamaan kapasitansi spesifik (yang terdapat di Appendix). Dimana kapasitansi merupakan sifat elektrokimia yang menunjukkan kemampuan suatu material untuk menampung muatan elektron untuk level tegangan tertentu.

Perbandingan antara semua sampel, diperoleh nilai kapasitansi spesifik tertinggi pada katalis dalam larutan 0,6M KOH dan *scan rate* 10 mV/s yaitu sebesar 0,8875 F g⁻¹. Hal ini sesuai dengan teori, bahwa semakin besar konsentrasi larutan elektrolit dan semakin kecil *scan rate* yang digunakan akan menghasilkan nilai kapasitansi spesifik semakin besar. Nilai potensial maksimum hasil proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen juga terdapat di dalam larutan 0,6M

KOH dan *scan rate* 10 mV/s. Hal ini menandakan bahwa grafik cenderung naik atau turun karena mulai terjadi reaksi di permukaan katalis, yang dipengaruhi oleh beberapa faktor meliputi larutan elektrolit dan *scan rate* yang digunakan. Sementara itu, katalis dalam larutan elektrolit 0,1M KOH memiliki nilai kapasitansi spesifik terendah yakni $0,0455 \text{ F g}^{-1}$ dengan *scan rate* terbesar yakni 100 mV/s.

Nilai kapasitansi spesifik dari katalis dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu elektrolit dan *scan rate* yang digunakan. Pengaruh larutan elektrolit yang digunakan adalah ukuran kation dan anion dalam larutan tersebut. Jika ukuran anion dan kation lebih besar dibandingkan ukuran pori katalis, ion yang teradsorb akan semakin sedikit sehingga menurunkan nilai kapasitansi listrik katalis. Karena hal ini, ukuran pori katalis juga berpengaruh pada nilai kapasitansi katalis. Sedangkan *scan rate* yang digunakan saat pengukuran juga berpengaruh pada nilai kapasitansi katalis, dimana semakin tinggi *scan rate* maka semakin kecil nilai kapasitansi spesifiknya. Karena *scan rate* yang tinggi, aliran tegangan hanya sampai di permukaan katalis tidak sampai ke dalamnya. Berdasarkan hasil perhitungan, nilai kapasitansi spesifik sesuai dengan teori yang ada yaitu semakin besar *scan rate* yang diterapkan maka semakin kecil nilai kapasitansi spesifiknya. Begitupun dengan sebaliknya, semakin kecil *scan rate* maka nilai kapasitansi spesifiknya semakin besar. Hal itu terbukti pada perhitungan yang ada. Sama halnya dengan konsentrasi larutan elektrolit yang digunakan, bahwa dengan konsentrasi larutan yang lebih besar menghasilkan nilai kapasitansi spesifik juga besar. Karena ukuran anion dan kation sesuai dengan ukuran pori pada katalis, sehingga ion yang teradsorb akan semakin besar sehingga meningkatkan nilai kapasitansi listrik katalis.

4.2.2 Linier Sweep Voltammetry (LSV) pada RDE

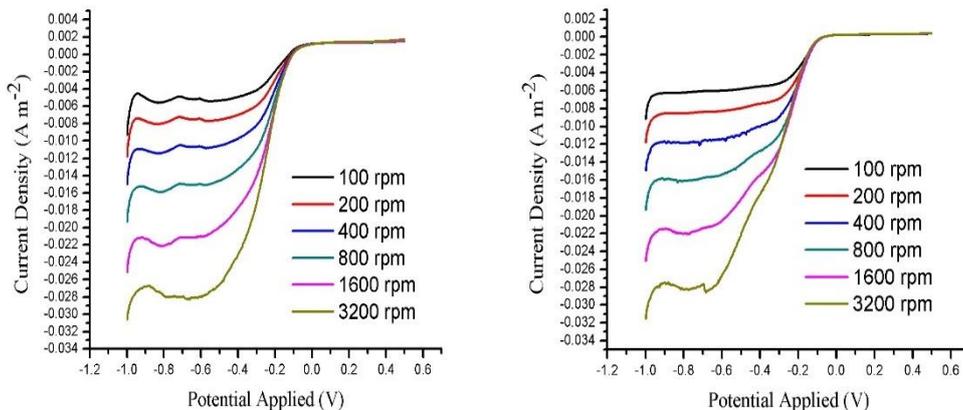
Dalam teknik voltammetri, potensial yang diberikan dapat diatur sesuai keperluan. Kelebihan dari teknik ini adalah sensitifitasnya yang tinggi, limit deteksi yang rendah dan memiliki daerah linier yang lebar. Selama proses pengukuran, konsentrasi analit praktis tidak berubah karena hanya sebagian kecil analit yang dielektrolisis. Potensial elektroda kerja diubah selama pengukuran, dan arus yang dihasilkan dialurkan terhadap potensial yang diberikan pada elektroda kerja. Arus

yang diukur pada analisis voltametri terjadi akibat adanya reaksi redoks pada permukaan elektroda. Kurva arus terhadap potensial yang dihasilkan disebut dengan *voltammogram*. Arus yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi analit dalam larutan. Kurva *voltammogram* yang merupakan pengukuran menggunakan metode voltametri siklik, memerlukan suatu instrumen pengukuran yang tepat. Instrumen yang digunakan pada pengukuran *potensiostat*.

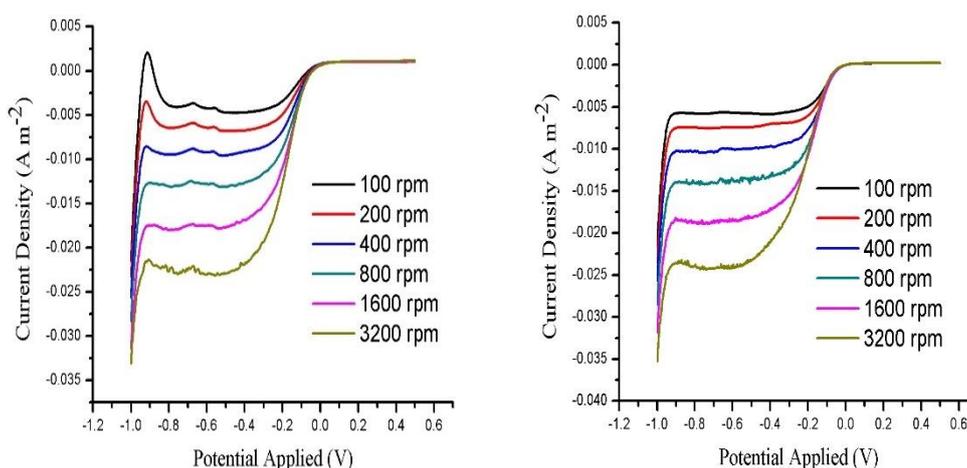
Linear sweep voltammetry adalah istilah umum untuk suatu teknik voltametri dimana potensial yang diberikan pada elektroda kerja dengan variasi waktu linier. Metode ini juga mencakup polarografi, siklik voltametri, dan voltametri *disk* rotasi. *Slope* yang dihasilkan dari metode ini memiliki unit potensial (volt) per satuan waktu, dan biasanya disebut laju selusur percobaan. Nilai dari laju selusur percobaan dapat divariasikan dari tingkat rendah mV/sec (khusus untuk polarografi) sampai tingkat tinggi 1.000.000 V/sec (tercapai bila digunakan ultra mikroelektroda sebagai elektroda kerja). Dalam voltametri pemindaian linier (LSV), pemindaian dilakukan dari batas potensial yang lebih rendah menuju yang lebih tinggi.

Karakteristik LSV tergantung pada laju reaksi transfer elektron, reaktivitas kimia dari spesi-spesi elektroaktif dan laju pemindaian potensial. Pada LSV, potensial dari indikator elektroda bervariasi secara linear sebagai fungsi dari waktu. Tingkat *scan* yaitu 100 mV/s, yang memungkinkan waktu bagi analit untuk sampai ke elektroda sehingga elektroda selalu dalam kesetimbangan dengan larutan induk. LSV memberikan informasi kualitatif dan kuantitatif. *Liner Sweep Voltammetry* seperti pada Gambar 4.4 dan 4.5 yang tercatat pada tingkat pemindaian tunggal.

Dalam pengukuran LSV, respon arus diplotkan sebagai fungsi tegangan daripada waktu, tidak seperti tahap pengukuran potensial. Pemindaian dimulai dari sisi kiri arus/plot tegangan di mana belum adanya arus yang mengalir. Sepanjang jendela potensial, pemindaian lebih lanjut ke arah kanan (ke nilai yang lebih reduktif) dan arus mulai mengalir kemudian mencapai puncaknya. Untuk memberi alasan perilaku ini, perlu dipertimbangkan pengaruh tegangan pada tetapan keseimbangan di permukaan elektroda. Laju transfer elektron dinilai cepat dalam perbandingan dengan laju pemindaian tegangan.



Gambar 4.4 Kurva *Linier Sweep Voltammetry* (LSV) pada Sampel Magnetite (RDE): (a) 100 mV/s dan (b) 10 mV/s dalam Larutan 0,6M KOH.



Gambar 4.5 Kurva *Linier Sweep Voltammetry* (LSV) pada Sampel Magnetite (RDE): (a) 100 mV/s dan (b) 10 mV/s dalam Larutan 0,1M KOH.

Konstanta laju elektrokimia standar ukuran sebenarnya dari aktivitas elektrokatalitik intrinsik dari permukaan elektroda untuk reaksi tertentu. Karena permukaan elektroda dimodifikasi dengan nanopartikel magnetite ke permukaan elektroda *rotate* platina, diharapkan dapat memberikan perbedaan dalam aktivitas elektrokatalis intrinsik dari partikel. Oleh karena itu, variasi putaran diberikan untuk mengetahui reaksi yang terjadi di daerah katodik ataupun anodik. Berdasarkan Gambar 4.4 terlihat bahwa terjadi pergeseran potensial menuju *overpotential* yang lebih rendah ketika diberi perlakuan rotasi yang berbeda. Hal

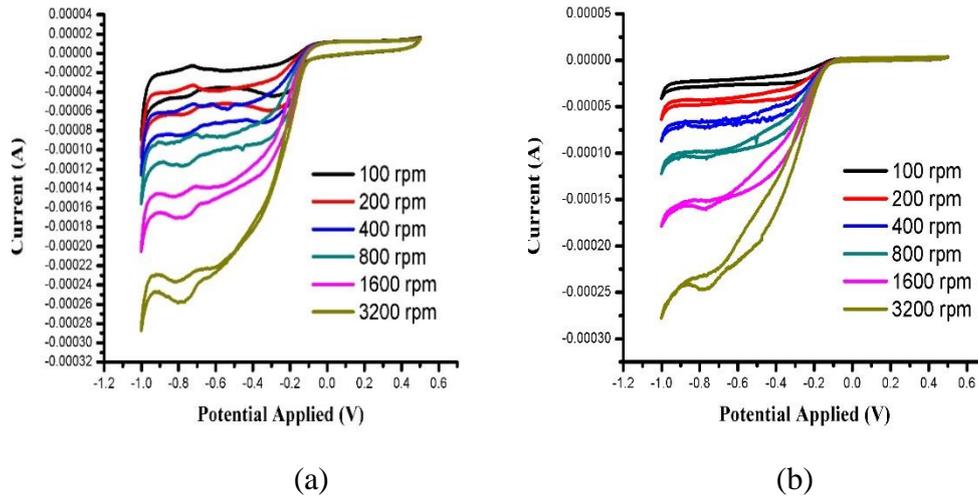
ini menunjukkan pengaruh elektrokatalis terhadap sampel katalis yang digunakan. Dari berbagai rotasi yang diberikan baik untuk *scan rate* 100 mV/s maupun 10 mV/s terbentuk kurva yang sama yaitu terjadi reaksi di daerah katodik dan di daerah anodik terjadi reaksi yang kosntan. Begitupun dengan Gambar 4.5 yaitu terjadi reaksi di daerah katodik baik untuk *scan rate* 100 mV/s maupun 10 mV/s. Kurva tersebut sesuai dengan uji elektrokatalis dengan *cyclic voltammetry* berikut.

4.2.3 *Cyclic Voltammetry (CV) pada RDE*

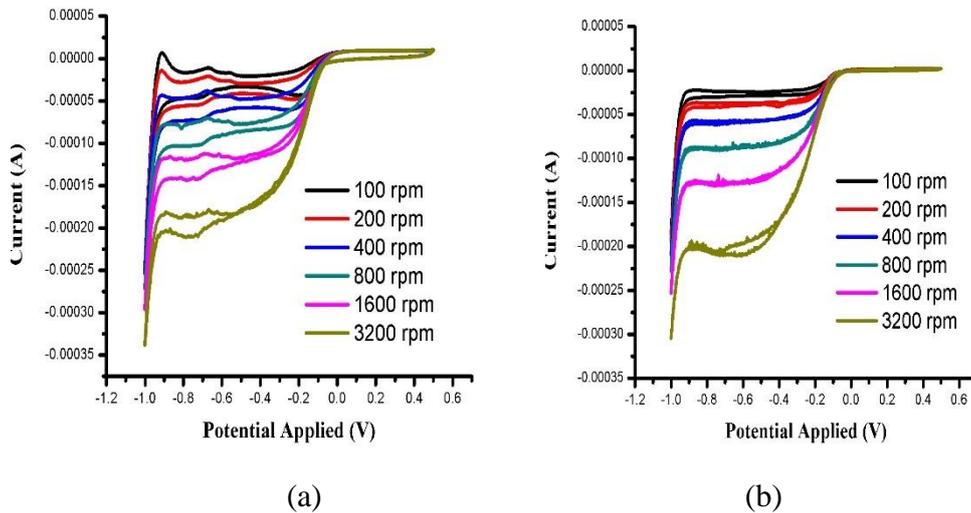
Untuk mempelajari kinetika ORR yang dikatalisis oleh katalis atau katalis dilapisi lapisan elektroda, kurva arus kuat RDE adalah biasanya direkam pada tingkat putaran elektroda yang berbeda saat larutan elektrolit jenuh dengan O₂. Untuk menjaga konsentrasi O₂ di dalam larutan elektrolit, *bubbling* oksigen dipertahankan selama larutan elektrolit selama pengumpulan data. Kurva arus dan potensial dapat diperoleh dan digunakan untuk memperoleh informasi tentang kinetika ORR, seperti pada Gambar 4.6 dan 4.7. RDE adalah teknik yang umum digunakan untuk menyelidiki ORR di istilah proses transfer elektron pada permukaan elektroda dan kinetika difusi dan konveksi di dekat elektroda. Untuk studi ORR, pemahaman mendasar dari kedua proses transfer elektron pada permukaan elektroda dan kinetika reaksi di dekat elektroda sangat diperlukan. Dalam penelitian ini, jenis RDE yang diterapkan adalah katalis dari magnetite di *coating* ke permukaan elektroda kerja. Dan mekanisme reaksi elektroda dan kinetika, terutama reaksi reduksi oksigen (ORR) dengan modifikasi elektroda menggunakan *rotating disk electrode* (RDE) telah banyak digunakan terutama untuk ORR. Bagian penting dari teknik RDE adalah konveksi larutan elektrolit. Karena konveksi larutan, reaktan dalam larutan akan bergerak bersamaan konveksi pada tingkat transportasi yang sama. Dimana, *disk* elektroda dibuat untuk kontak dengan elektrolit larutan. Bila elektroda berputar, maka larutan akan mengalir dari curah ke permukaan, lalu disiram keluar sepanjang arah sejajar dengan permukaan *disk*.

Sesuai kesepakatan di awal bahwa dilakukan modifikasi elektroda melalui RDE adalah untuk data pembanding dari hasil data elektrokatalis sebelumnya yaitu terjadi reaksi reduksi oleh oksigen yang di daerah katodik. Sehingga, difokuskan

pada reaksi terjadi di daerah katodik dengan proses elektrokatalis tanpa RDE maupun dengan RDE yang mampu menghasilkan kurva yang sama meskipun diberi perlakuan yang berbeda. Jadi, semakin besar rotasi yang diterapkan maka kurva potensial akan mengalami pergeseran menuju *overpotential* yang lebih rendah baik dari konsentrasi larutan 0,6M dan 0,1M KOH.



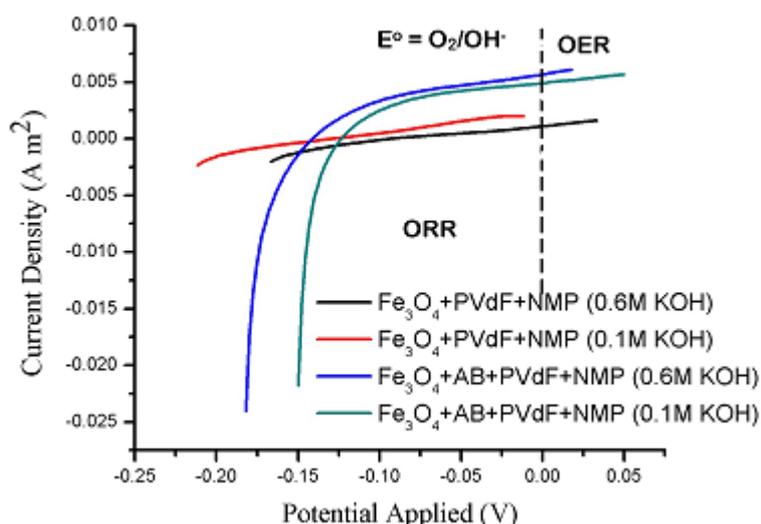
Gambar 4.6 Kurva *Cyclic Voltammetry* (CV) pada Sampel Magnetite (RDE): (a) 100 mV/s dan (b) 10 mV/s dalam Larutan 0,6M KOH.



Gambar 4.7 Kurva *Cyclic Voltammetry* (CV) pada Sampel Magnetite (RDE): (a) 100 mV/s dan (b) 10 mV/s dalam Larutan 0,1M KOH.

4.2.4 Polarisasi Linier

Sifat elektrokimia dari material nanopartikel magnetite dilakukan dengan baik menggunakan uji setengah sel tiga elektroda. Katalis untuk reaksi reduksi oksigen menggunakan nanopartikel magnetite yang terlapisi pada *nickel foam* sebagai elektrokatalis dan juga dipelajari dengan kurva polarisasi linier pada larutan berair 0,6 M dan 0,1 M KOH dengan *scan rate* 1 mV/s dan dibandingkan dengan variasi sampel katalis lainnya. Tegangan yang diterapkan berkisar antara -0,1 V sampai +0,1 V untuk percobaan semua sampel yang dilakukan dalam kondisi yang sama yaitu di *supply* gas oksigen terus-menerus.



Gambar 4.8 Kurva Polarisasi Linier pada Sampel Magnetite dalam Larutan 0,6M dan 0,1M KOH.

Dengan metode polarisasi linier, prinsipnya adalah jika katoda dan anoda yang ada dalam suatu elektrolit terhubung singkat, maka reaksi-reaksi katodik dan anodik akan berlangsung dan sistem sel elektrokimia akan keluar dari kesetimbangan. Jika sel elektrokimia tidak lagi dalam kesetimbangan, maka potensial kedua elektroda pun akan bergeser dari potensial termodinamikanya. Peristiwa bergesernya potensial elektroda dari potensial kesetimbangannya inilah yang disebut sebagai polarisasi. Elektroda dapat terpolarisasi dengan menggunakan tegangan dari eksternal atau dengan tegangan spontan dari kondisi kesetimbangan.

Besarnya polarisasi biasanya diukur dalam bentuk *overpotential*. Polarisasi dikatakan anodik ketika proses anodik pada elektroda dipercepat dengan mengubah potensial dalam arah positif atau disebut OER, dan dikatakan katodik ketika proses katodik dipercepat dengan memindahkan potensial dalam arah negatif atau disebut ORR.

Seperti pada Gambar 4.8, kurva polarisasi dari semua sampel terjadi di daerah katodik yaitu mayoritas terjadi di daerah ORR. Aktivitas elektrokatalitik berkinerja tinggi dari sampel harus dikaitkan dengan peningkatan jumlah sisi aktif untuk reaksi permukaan ORR yakni pemberian gas oksigen terus-menerus untuk memudahkan meresap dan menyerap ke jaringan pori nanopartikel material melalui interaksi elektrostatik yang megarah ke reaksi ORR secara efisien. Hasil ini menunjukkan bahwa nanopartikel magnetite merupakan sisi aktif yang digunakan dalam proses elektrokatalis.

Dalam proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen (ORR) di elektroda udara dari *metal-air battery* terjadi mekanisme, seperti difusi oksigen dari luar atmosfer ke permukaan katalis, penyerapan oksigen pada permukaan katalis, transfer elektron dari anoda ke molekul oksigen, melemahnya dan pemecahan ikatan oksigen, dan penghapusan ion hidroksil dari permukaan katalis ke elektrolit. Terjadinya reaksi reduksi oksigen dikarenakan oksigen umumnya berkembang dari fase oksida. Dengan demikian, mekanisme terjadi bergantung pada bahan elektroda. Sedangkan pada proses OER terjadi karena reaksi katalis diinduksi dari interaksi antara ion logam dan zat antara oksigen.

Sesuai Gambar 4.8 menunjukkan bahwa kurva dari sampel komposit *acetylene black* lebih curam baik dalam larutan 0,6M KOH maupun 0,1M KOH. Tetapi, sampel tanpa komposit *acetylene black* masih memiliki kemampuan elektrokatalis ORR yang cukup baik dan lebih stabil. Karena semakin besar konsentrasi larutan yang diterapkan, hasil kurva polarisasi sesuai dengan teori yang ada, yaitu konsentrasi larutan semakin besar akan meningkatkan aktivitas ORR dan meningkatkan performa baterai ketika diterapkan sebagai katoda dalam larutan alkali. Selain itu, material dari magnetite (katalis) juga mengaktifkan terjadinya OER di daerah potensial anodik, yang menjadi katalis *bi-fungsional* dalam larutan alkali. Selain aktivitas ORR dan OER, *durability* dari elektrokatalis juga merupakan

parameter penting karena dapat menentukan *cycle life* dari *metal-air battery*. Tingginya aktivitas dan *durability* untuk ORR dari elektrokatalis juga berpengaruh terhadap material katalis yang digunakan untuk hasil yang maksimal. Dan hasil kurva polarisasi sesuai dengan hasil kurva CV yang diperoleh yaitu terjadi reaksi reduksi oksigen untuk sampel katalis dalam larutan 0,6M KOH dan sampel katalis dengan penambahan *acetylene black* dalam larutan 0,6M dan 0,1M KOH. Selain itu, kurva polarisasi yang dihasilkan dari semua sampel memiliki nilai *current density* terbesar dimiliki oleh sampel dengan penambahan *acetylene black* dalam larutan 0,6M KOH yaitu $-2,5 \text{ mA cm}^2$ yang terjadi di daerah ORR. Namun, pada sampel tanpa penambahan *acetylene black* memiliki *current density* terbesar untuk ORR yaitu $-0,25 \text{ mA cm}^2$. Hal ini sesuai dengan karakteristik dari bahan karbon dari *acetylene black*, dimana sebagai aditif yang dapat meningkatkan daya hantar listrik terhadap material yang digunakan. Karena sebagai katoda *metal-air battery* untuk elektrokatalis ORR, diperlukan sampel yang stabil dan memiliki aktivitas elektrokatalitik yang baik maka sampel terbaik untuk elektrokatalis ORR sebagai *metal-air battery* adalah sampel magnetite tanpa penambahan *acetylene black* karena memiliki *current density* yang lebih kecil dan pergeseran kurva tidak signifikan turun drastis. Menurut Li dkk (2013) bahwa nilai *current density* yang lebih kecil berpengaruh terhadap *life-time* suatu material, hal ini terbukti dari hasil eksperimen yang telah dilakukan antara material *carbon nanotube* dengan platina. Dimana material dari *carbon nanotube* memiliki *life-time* yang lebih panjang dibanding platina karena memiliki *current density* lebih rendah. Sehingga, dari hasil penelitian ini yang baik untuk elektrokatalis ORR adalah sampel magnetite yang tanpa penambahan *acetylene black*. Karena dalam penelitian ini hanya diterapkan pada setengah *cycle* dan penerapan sistem sel baterai primer.

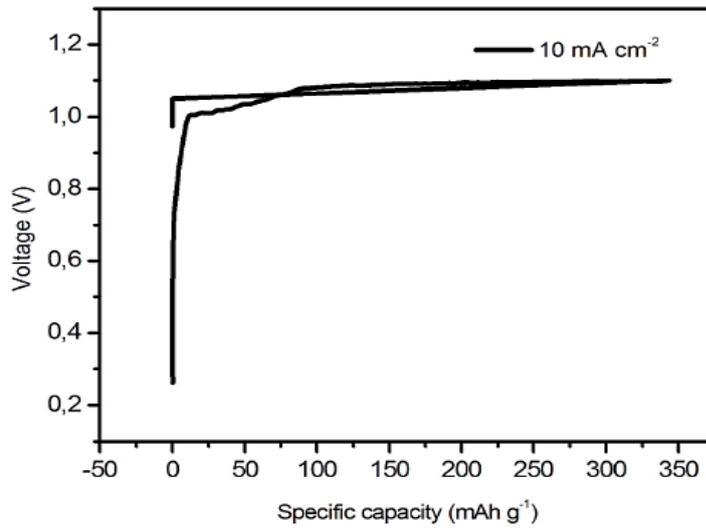
4.3 Battery Analyzer

Analisis baterai menggunakan perangkat *battery analyzer set* yaitu BTS8 series (eight channel battery analyzer). Proses analisis dilakukan dengan mengatur parameter voltase, *current*, *cycle*, *rest*, dan *jump* di komputer yang terhubung dengan *battery analyzer*. Hasil keluaran dari pengaturan parameter-parameter dengan *battery analyzer* berupa kurva jenis *charge* dengan *specific capacity* seperti

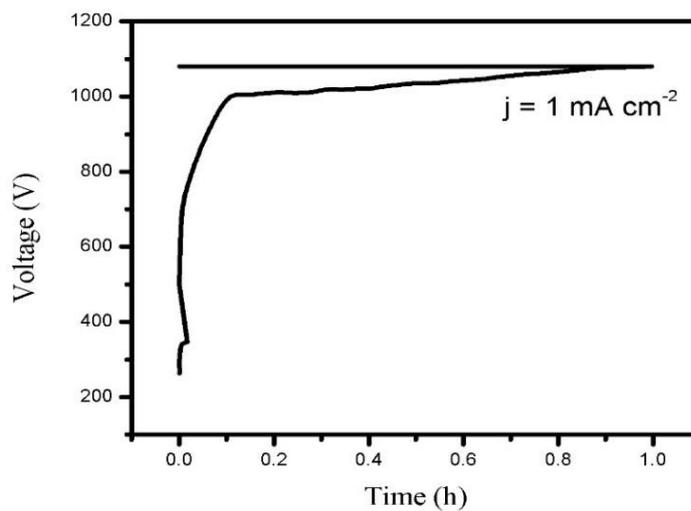
pada Gambar 4.9. Selanjutnya, diperoleh data *cycle* performa baterai yang ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Dalam analisis baterai dilakukan dengan bantuan alat *battery analyzer* untuk menunjukkan kemampuan kapasitas yang dimiliki dalam material. Performa *metal-air battery* yang diuji menggunakan *battery analyzer series eight channel* diatur pada setengah *cycle* untuk mengetahui performa pemakaian *primary battery*. Berdasarkan Gambar 4.9 bahwa kapasitas spesifik dari anoda Zn dan katoda katalis magnetite sebesar 343,413 mAh g⁻¹ pada sampel magnetite dengan penambahan dalam larutan 0,6 M KOH, yang tergolong cukup tinggi. Sehingga, katalis untuk ORR dari magnetite sangat cocok untuk *metal-air battery* dalam sel primer karena memiliki aktivitas dan kemampuan ORR sangat bagus. Secara menarik, pengisian pada *metal-air battery* dengan logam Zn sebagai anoda dan elektrolit KOH dan katalis magnetite dilakukan untuk menunjukkan *durability* dari elektrokatalis. Sehingga, sampel katalis dari nanopartikel magnetite dari proses elektrokatalis ORR sangat cocok untuk pengisian *primary Zn-air batteries* karena memiliki aktivitas dan *durability* ORR yang sangat bagus.

Selain itu, pengaruh dari *long-time* suatu baterai adalah sangat penting karena parameter dari uji performa baterai adalah waktu penyimpanan lama. Seperti pada Gambar 4.10 terlihat bahwa baterai jenis *charge* untuk baterai primer dalam larutan 0,6M KOH pada 1 mA m⁻² untuk 1 jam, tidak terjadi perubahan potensial yang turun maupun naik signifikan karena sampel katalis dari magnetite cukup stabil untuk reaksi reduksi oksigen (ORR).



Gambar 4.9 Kurva Jenis *Charge* dari *primary Zn-Air Batteries* dengan Sampel Magnetite dalam Larutan 0,6 M KOH sebagai Katoda.



Gambar 4.10 Kurva Jenis *Charge* (long-time) dari Baterai Primer menggunakan Katoda dari Magnetite dalam Larutan 0,6 M KOH.

Tabel 4.1 *Cycle* (Zn) pada Analisis Baterai dalam Larutan 0,6 M KOH.

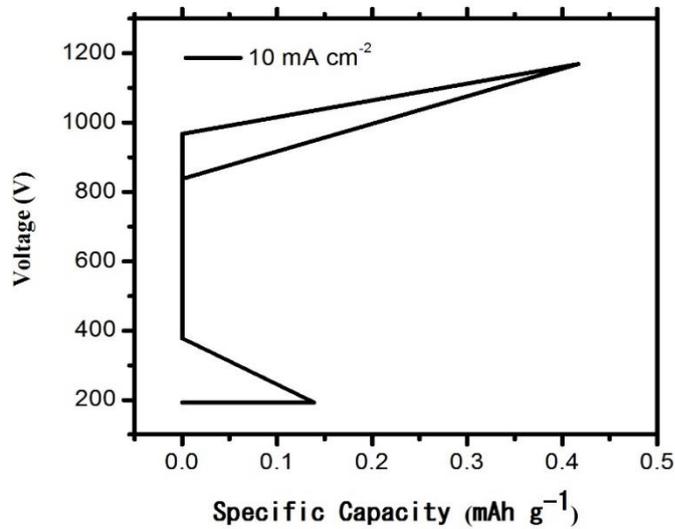
Cycle (Zn)	Nilai
Cycle ID	1
Cap_Chg(mAh)	0,343
Cap_DChg(mAh)	0
RCap_Chg(mAh/g)	343,413
RCap_DChg(mAh/g)	0,028

Efficiency(%)	0,01
Engy_Chg(mWh)	0,369
Engy_DChg(mWh)	0

Sedangkan pada sampel katalis yang diterapkan pada larutan elektrolit 0,1M KOH, memiliki kapasitas spesifik tergolong rendah yaitu sebesar 0,147 mAh g⁻¹ dan energi spesifiknya sebesar 0 mWh. Pada Tabel 4.2 merupakan hasil analisis baterai pada sampel magnetite dalam larutan 0,1 M KOH. Hal ini terlihat bahwa pengaruh dari konsentrasi larutan elektrolit mempengaruhi performa baterai dan ditandai dengan nilai kapasitas spesifik dari hasil analisis baterai tersebut. Dimana menggunakan larutan elektrolit 0,6M KOH jauh lebih besar dibandingkan dengan larutan elektrolit 0,1M KOH. Nilai kapasitas spesifik merupakan parameter penting dalam mengetahui performa baterai, karena berhubungan dengan *durability* dan *cycle life* pada baterai tersebut.

Tabel 4.2 *Cycle (Zn)* pada Analisis Baterai dalam Larutan 0,1 M KOH.

Cycle (Zn)	Nilai
Cycle ID	1
Cap_Chg(mAh)	0
Cap_DChg(mAh)	0
RCap_Chg(mAh/g)	0
RCap_DChg(mAh/g)	0.139
Efficiency (%)	33.33
Engy_Chg(mWh)	0
Engy_DChg(mWh)	0



Gambar 4.11 Kurva Jenis *Discharge* dari *primary Zn-Air Batteries* dengan Sampel Katalis dalam Larutan 0,1 M KOH sebagai Katoda.

Sehingga, hasil uji baterai yang sesuai aplikasi adalah dari sampel magnetite dalam larutan 0,6 M KOH karena memiliki kapasitas spesifik yang cukup besar yaitu sebesar 1717 W.h/kg sebagai katoda *metal-air battery*, dimana nilai kapasitas spesifik dan energi yang dimiliki dari elektroda sudah mencukupi dan *cycle life* termasuk cukup stabil dan lama untuk *metal-air battery*. Karena analisis baterai yang diterapkan hanya dalam sistem sel primer yaitu diterapkan pada *current density* lebih rendah dari material lainnya (seperti, platina yang biasanya digunakan) mampu menghasilkan *life-time* selama 1 jam pada arus 1 mA m⁻² untuk setengah *cycle* saja. *Durability test* yang dihasilkan tergolong cukup bagus dari material magnetite yang digunakan karena dengan setengah *cycle* saja mampu menghasilkan kapasitas yang cukup besar.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, maka diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Kinerja elektrokatalis terjadi di daerah katodik dengan reaksi reduksi dari oksigen,
2. Kapasitansi spesifik tertinggi dari uji CV dalam larutan KOH 0,6M pada *scan rate* 100 mV/s dibanding larutan KOH 0,1M. Sehingga, semakin besar konsentrasi larutan yang digunakan maka nilai kapasitansi akan semakin besar. Dan semakin kecil *scan rate* yang digunakan, maka semakin besar nilai kapasitansinya. Sedangkan, aktivitas ORR terjadi di daerah katodik lebih besar dibanding OER sesuai pada kurva polarisasi. Dan untuk modifikasi elektroda dari *Rotating Disk Electrode* (RDE) menghasilkan reaksi di daerah katodik dari oksigen untuk semua sampel. Serta, dalam aplikasi baterai, nilai kapasitas spesifik pada uji baterai dari sampel katalis magnetite lebih stabil dalam larutan 0,6M KOH dan tergolong besar yaitu 1717 W.h/kg yang sebagai katoda *metal-air battery*.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, disarankan untuk:

1. Menggunakan *supply* gas yang lain dalam uji elektrokatalis,
2. Menggunakan larutan elektrolit yang lain dalam uji elektrokatalis,
3. Meneliti lebih lanjut perbedaan mekanisme reaksi reduksi oksigen dari proses elektrokatalis dengan dan tanpa *rotating disk electrode*.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Bard, A. J., Faulkner, L. R., Swain, E., dan Robey, C. (2001). *Fundamentals and Applications*.
- Chen, Z., Choi, J., Wang, H., Li, H., dan Chen, Z. (2011). Highly durable and active non-precious air cathode catalyst for zinc air battery. *Journal of Power Sources*, 196(7), 3673–3677. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.047>
- Cheng, H., dan Scott, K. (2015). 3 - *Catalytic cathode nanomaterials for rechargeable lithium-air batteries*. *Rechargeable Lithium Batteries*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-090-3.00003-1>
- Cheng, S. (2012). Featuring work from the group of Professor Jun Chen at Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Chemistry College , As featured in : *Chem Soc Rev*, (207890). <https://doi.org/10.1039/c1cs15228a>
- Lee, J., Kim, S. T., Cao, R., Choi, N., Liu, M., dan Lee, K. T. (2011). Metal – Air Batteries with High Energy Density : Li – Air versus Zn – Air, 34–50. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000010>
- Li, Y. (2014). Nanocarbon based hybrid Materials for Electrocatalytical Energy Conversion. *IEEE Nanotechnology*.
- Li, Y., Gong, M., Liang, Y., Feng, J., Kim, J., Wang, H., dan Dai, H. (2013). Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts. *Nature Communications*, 4(May), 1805–1807. <https://doi.org/10.1038/ncomms2812>
- Liang, Y., Wang, H., Diao, P., Chang, W., Hong, G., dan Li, Y. (2012). Oxygen Reduction Electrocatalyst Based on Strongly Coupled Cobalt Oxide Nanocrystals and Carbon Nanotubes.
- Luo, H., Sun, B., dan Zhong, J. (2014). Strategy to Synthesize Fe₃O₄/C Nanotubes as Anode Material for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 149, 11-17.
- Masa, J., Batchelor, C., dan Schuhmann, W. (2011). Koutecky-Levich Analysis Applied to Nanoparticle Modified Rotating Disk Electrodes: Electrocatalysis

or Misinterpretation?. Nano Research.

Roberge, P. R., dan Pierre, R. (2000). Handbook of Corrosion Engineering

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data.

Setyawan, H. (2013). Kimia Fisika. ITS Press.

Xing, W., Yin, G., dan Zhang, J. (2014). Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts. Elsevier.

Zhang, H., Qiao, H., Wang, H., Zhou, N., Chen, J., Tang, Y., Huang, C. (2014). Nickel Cobalt Oxide/Carbon Nanotubes Hybrid as a High-Performance Electrocatalyst for Metal/Air Battery. *Nanoscale*, 6.

Skripsi dan Tesis

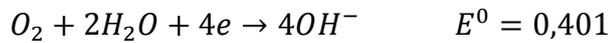
Fajarah, F. (2011). Sintesis Nanopartikel Magnetite dengan Kemurnian Tinggi dan Ukuran Seragam melalui Elektro-oksidasi Besi dalam Air. Teknik Kimia-FTI. Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Rizki, P., & Anggita, N. (2015). Sintesis Partikel Magnetite dengan Metode Elektrokimia menggunakan Multielektroda. Teknik Kimia-FTI. Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

APPENDIKS

1. Elektrokatalis

Persamaan reaksi yang terjadi di katoda: (sesuai SHE)



Tabel 1. SHE

	E ^o vs Ag/AgCl	SHE
Ag/AgCl	0	0,210
O ₂	+0,4	0,401

Berdasarkan tabel di atas, diperoleh nilai potensial salah satu contoh sampel:

- Sampel dengan binder 0,6M KOH dan *scan rate* 0,01 V/s = 0,4 + 0,210 = 0,61 V

❖ Dan salah satu contoh perhitungan *Capacitance Specific Total* adalah sebagai berikut:

- Untuk sampel posisi katalis satu sisi, dengan binder dan *scan rate* 0,1 V/s dalam larutan 0,6M KOH,

Diket:

	deltaV	a	b	n			
	0.083333		0	0.5	6		
Vawal	0						
x	0	0.083333	0.166667	0.25	0.333333	0.416667	0.5
y	-0.00038	0.000453	0.000593	0.0007	0.000827	0.001665	0.005516
jml y	0.009374						
delta v/2	0.041667						
Luasan	0.000391	Watt		massa		scanrate	deltaV
				0.02 gr		0.1 V/s	0.5
Csp	0.390569	F/g					

Luas spesifik grafik = 0,000391 Watt (didapatkan perhitungan dari persamaan prinsip trapezoidal)

$$\Delta V = V_{\max} - V_{\min} = 0,5 - 0,0 = 0,5 \text{ V}$$

Ditanya: Kapasitansi spesifik (Csp)...?

Jawab:

$$C_{sp} = \frac{1}{m.s.\Delta V} \int i dV = \frac{\int i dV}{m.s.\Delta V} = \frac{0,000391}{(0,02)(0,1)(0,5)} = 0,3905 \text{ F/g}$$

Secara lengkap, nilai Csp terdapat di Tabel berikut.

Tabel 2. Nilai kapasitansi spesifik untuk larutan elektrolit 0,6M KOH.

No	katalis	Scan rate (V/s)	Kapasitansi spesifik (Csp) (F/g)
1	Fe ₃ O ₄ +PVdF	0,1	0,3905
2	Fe ₃ O ₄ +PVdF	0,01	0,8875

Tabel 3. Nilai kapasitansi spesifik untuk larutan elektrolit 0,1M KOH.

No	katalis	Scan rate (V/s)	Kapasitansi spesifik (Csp) (F/g)
1	Fe ₃ O ₄ +PVdF	0,1	0,0455
2	Fe ₃ O ₄ +PVdF	0,01	0,4198

2. Konsentrasi Larutan KOH

- Jika 0,1M KOH dalam 250 ml:

$$M = \frac{m}{Mr} \times \frac{1000}{V}$$

$$0,1M = \frac{m}{56} \times \frac{1000}{250}$$

$$m = 1,4 \text{ gram}$$

- Jika 0,6M KOH dalam 250 ml:

$$M = \frac{m}{Mr} \times \frac{1000}{V}$$

$$0,6M = \frac{m}{56} \times \frac{1000}{250}$$

$$m = 8,4 \text{ gram}$$

❖ Kapasitas spesifik dalam baterai untuk larutan 0,6M KOH dalam W.h/kg:

$$W = V.I = V.A = V \left(1000 \frac{mAh}{1000 gr} \right) = V \left(\frac{mAh}{gr} \right) = 5(343,413) = 1717,065$$

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis adalah putri pertama dari dua bersaudara dan nama ayah Muhammad Bashori Alwi dan Ibu Sampini yang dilahirkan pada tanggal 21 Juni 1992 di Gresik. Penulis merupakan alumni dari SMA Negeri 1 Krian Sidoarjo dan menyelesaikan studi S1 Fisika di Institut Teknologi Sepuluh Nopember pada tahun 2014. Selama S1, penulis aktif dalam perlombaan menulis puisi maupun cerita pendek di majalah Femina edisi tahun 2012. Selain itu, penulis pernah mendapat dana hibah untuk Program Kreatifitas Mahasiswa bidang Penelitian (PKMP) pada tahun 2012-2103. Dan juga aktif di beberapa organisasi di kampus maupun luar kampus. Kemudian, penulis melanjutkan studi S2 Teknik Kimia di Institut Teknologi Sepuluh Nopember sejak tahun 2015. Selama menempuh studi S2, penulis pernah mengikuti seminar internasional sebagai pembicara di *International Conference on Science, Engineering & Technology (ICSET)* (Singapore, Juni 2017). Penulis menyelesaikan Tesis yang berfokus pada bidang *Metal-Air Battery*, khususnya elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen.

Email : dewilindakartika92@gmail.com