



TESIS TK-142541

**Sintesis *Graphene-Like* Berbasis Biomassa Tempurung Kelapa serta Aplikasinya
Sebagai Elektroda pada *Metal-Air Battery***

NUR ANGGITA AYU DEWAYANTI

02211650010015

DOSEN PEMBIMBING

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

Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.

PROGRAM MAGISTER TEKNOLOGI PROSES
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018



SYNTHESIS OF GRAPHENE-LIKE BASED ON COCONUT SHELL BIOMASS AND ITS APPLICATIONS AS ELECTRODES IN METAL- AIR BATTERY

NUR ANGGITA AYU DEWAYANTI
02211650010015

ADVISORS

Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.
Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.

PROGRAM MAGISTER TEKNOLOGI PROSES
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

SINTESIS *GRAPHENE-LIKE* BERBASIS BIOMASSA TEMPURUNG KELAPA SERTA APLIKASINYA SEBAGAI ELEKTRODA PADA *METAL-AIR BATTERY*

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar Magister
Teknik (MT)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

Nur Anggita Ayu Dewayanti

NRP. 02211650010015

Tanggal Ujian : 11 Juli 2018

Periode Wisuda : September 2018

Disetujui Oleh :

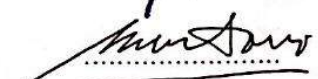
1. Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng. (Pembimbing 1)
NIP. 196702031991021001
2. Dr. Widiyastuti, S.T., M.T. (Pembimbing 2)
NIP. 197503062002122002
3. Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng (Penguji 1)
NIP. 195209161980031002
4. Dr. Ir. Sumarno, M.Eng (Penguji 2)
NIP. 196406081991021001
5. Dr. Tantular Nurtono, ST., M.Eng (Penguji 3)
NIP. 197205201997021001


.....


.....

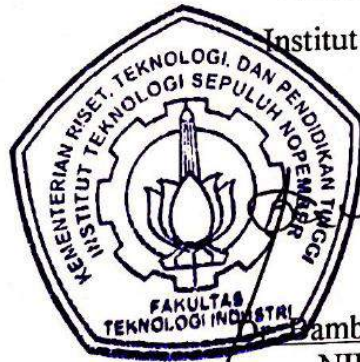

.....

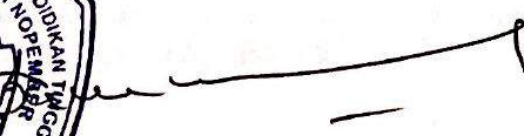

.....


.....

Dekan Fakultas Teknologi Industri

Institut Teknologi Sepuluh Nopember




Bambang Lelono Widjiantoro, ST., MT
NIP. 19690507 199512 1 001

SINTESIS *GRAPHENE-LIKE* BERBASIS BIOMASSA TEMPURUNG KELAPA SERTA APLIKASINYA SEBAGAI ELEKTRODA PADA *METAL-AIR BATTERY*

Nama mahasiswa : Nur Anggita Ayu D.
NRP : 02211650010015
Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.
Co-Pembimbing : Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.

ABSTRAK

Pada saat ini penelitian tentang *metal-air battery* sedang marak dikembangkan seiring berkembang luasnya piranti penyimpanan energi. Salah satu bagian yang sangat menarik untuk dikembangkan dari *metal-air battery* adalah mekanisme reaksi reduksi oksigen pada lapisan hidrofobik dari katoda. Pada saat ini, banyak penelitian yang mengembangkan pemanfaatan platina. Namun, eksklusifitas dari platina mengakibatkan bahan ini tidak dapat digunakan dalam jaringan yang luas dan jangka panjang, sehingga diperlukan material berpori alternatif untuk menggantikan platina sebagai elektroda pada *metal-air battery* yaitu material berbasis karbon salah satunya adalah *graphene-like*. Arang tempurung kelapa memiliki kandungan karbon mencapai 88%, sehingga memiliki peluang untuk menjadi bahan baku sintesis *graphene-like*.

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan teknik sintesis *graphene-like* dari arang tempurung kelapa, pada penelitian ini teknik sintesis menggunakan metode Hummer modifikasi dengan bantuan larutan asam sulfat, kalium permanganate, natrium karbonat, dan larutan asam peroksida. Adapun karakterisasi yang akan dilakukan dalam penelitian ini antara lain : *X-Ray Diffraction* (XRD), *Raman Spectroscopy*, *Brunauer-Emmett-Taller* (BET), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Fourier Transfer Infra Red* (FTIR), Uji hidrofobisitas, Uji absorbansi, dan Uji performansi. Berdasarkan hasil yang diperoleh arang tempurung kelapa memiliki potensi untuk dijadikan sebagai elektroda pada *Metal-Air Battery*. Hasil terbaik diperoleh pada ukuran arang 120 mesh, dengan tahapan sintesa kalsinasi menggunakan KOH, selanjutnya Hummer Modifikasi dengan suhu 80°C, dan disertai proses reduksi menggunakan asam sitrat. Berdasarkan hasil analisa XRD dan Raman Spektroskopi partikel yang dihasilkan menyerupai *graphene-like*, dengan luas permukaan mencapai 642,45 m²/g, dengan diameter pori ±5nm, morfologi pipih berpori, transparansi mencapai 96%, serta bersifat hidrofob. Begitu pula dengan, sifat kapasitansi partikel dapat meningkat tajam hingga 50 kali lipat yang mencapai 74 F/g apabila dibandingkan dengan bahan baku yang digunakan, berdasarkan analisa baterai *graphene-like* ini mampu mencapai voltase 1,134V. Disisi lain, partikel *graphene-like* yang dihasilkan memiliki potensi sebagai katalis support untuk reaksi reduksi oksigen

pada *metal-air battery*. Hal ini menunjukkan bahwa *treatment* yang dilakukan berhasil untuk meningkatkan kualitas arang tempurung kelapa.

Kata kunci: Elektroda, *Graphene-like*, Hummer Modifikasi, *Metal-air battery*, Reaksi reduksi oksigen.

SYNTHESIS OF *GRAPHENE-LIKE-LIKE* BASED ON COCONUT SHELL BIOMASS AND ITS APPLICATIONS AS ELECTRODES IN METAL-AIR BATTERY

Nama mahasiswa : Nur Anggita Ayu D.
NRP : 02211650010015
Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.
Co-Pembimbing : Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.

ABSTRACT

At this time research on metal-air battery is being developed as the development of energy storage devices. One of the most interesting parts to be developed from metal-air batteries is the mechanism of the oxygen reduction reaction in the hydrophobic layer of the cathode. At this time, many studies are developing platinum utilization. However, the exclusivity of platinum causes this material not to be used in a wide and long-term network, so that an alternative porous material is required to replace platinum as an electrode in a metal-air battery, carbon-based material one of which is graphene-like. Coconut shell charcoal has a carbon content of 88%, so it has the opportunity to become a raw material of graphene-like synthesis.

This research aims to develop graphene-like synthesis technique from coconut shell charcoal. In this research the synthesis technique uses Hummer modification method with the help of sulfuric acid solution, potassium permanganate, sodium carbonate, and peroxide acid solution. The characterization that will be done in this research are: X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Brunauer-Emmett-Taller (BET), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transfer Infra Red (FTIR), Hydrophobicity Test, absorbance, and performance test. Based on the results obtained coconut shell charcoal has the potential to serve as an electrode on Metal-Air Battery. The best results were obtained at 120 mesh charcoal, with calcination synthesis stage using KOH, then Hummer Modification, and accompanied by reduction process using citric acid. Based on the result of XRD and Raman Spectroscopic analysis, the particle produced resembles graphene-like, with surface area reaching 642,45 m² / g, with pore diameter $\pm$ 5nm, porous flat morphology, transparency reach 96%, and hydrophobic. Similarly, the nature of the particle capacitance can be increased sharply by up to 50-fold, reaching 74 F / g when compared to the raw materials used, based on graphene-like battery analysis it is capable of reaching a voltage of 1.134V. On the other hand, the resulting graphene-like particles have potential as a support catalyst for the oxygen-reduction reaction of the metal-air battery. This shows that the treatment performed successfully to improve the quality of coconut shell charcoal.

Kata kunci: Elektrodes, Graphene-like, Modified Hummer Method, *Metal-air battery*, Oxygen Reduction Reaction.

KATA PENGANTAR

Segala puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah kepada penulis sehingga dapat menyelesaikan laporan akhir penelitian dengan judul:

**SINTESIS *GRAPHENE-LIKE-LIKE* BERBASIS BIOMASSA
TEMPURUNG KELAPA SERTA APLIKASINYA SEBAGAI
ELEKTRODA PADA *METAL-AIR BATTERY***

Pada kesempatan ini, penulis ingin mengucapkan terima kasih atas segala bantuannya dalam penyelesaian proposal penelitian ini kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng, selaku Dosen Pembimbing dan Ibu Dr. Widiyastuti, S.T., M.T juga Dosen Pembimbing dan Kepala Laboratorium Elektrokimia dan Korosi, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
2. Bapak Juwari, S.T, M.Eng, Ph.D, selaku Ketua Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
3. Bapak Dr. Tantular Nurtono, S.T., M.Eng., selaku Ketua Program Studi Pascasarjana Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
4. Kedua orang tua tercinta Papah, Ibuk, mas niko, mbak mila serta seluruh keluarga penulis atas doa dan dukungan dalam penyelesaian penelitian ini, baik moril maupun sponsorship,
5. Rekan-rekan Pascasarjana dan Strata 1 (S-1) Departemen Teknik Kimia, Gengs Elkim, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
6. Seluruh dosen dan karyawan Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Penulis merasa masih terdapat banyak kekurangan dalam naskah proposal penelitian ini, oleh karena itu penulis mengharapkan saran dan kritik untuk kesempurnaan laporan akhir penelitian ini.

Surabaya, Juli 2018

Penyusun

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN JUDUL	ii
ABSTRAK.....	iv
ABSTRACT	vi
LEMBAR PENGESAHAN.....	Error! Bookmark not defined.
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR.....	x
DAFTAR TABEL	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Perumusan Masalah	2
1.3. Tujuan Penelitian	3
1.4. Manfaat Penelitian	3
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	4
2.1. Karbon.....	4
2.2. Grafit.....	5
2.3. Grafene.....	6
2.4. Arang Tempurung Kelapa.....	7
2.5. Sintesis Grafene	7
2.6. <i>Metal-Air Battery</i>	10
2.7. Analisa Uji Performansi untuk Katalis pada <i>Elektroda Metal-Air Battery</i>	12
BAB 3 METODE PENELITIAN	16
3.1. Deskripsi Proses Penelitian.....	16
3.2. Bahan dan Alat.....	17
3.2.1. Bahan Penelitian	17
3.2.2. Alat Penelitian	17

3.3.	Prosedur Penelitian.....	17
3.3.1.	Tahap Sintesa <i>Graphene-like</i>	17
3.3.2.	Tahap Preparasi Sampel untuk Uji Performansi	21
3.3.3.	Karakterisasi Partikel <i>Graphene-like</i>	21
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN		27
4.1	Karakterisasi Partikel	27
4.1.1	Kristalinitas Partikel dengan Analisa <i>X-Ray Diffraction</i> dan Raman Spektroskopi	27
4.1.2	Analisa Gugus Fungsi Partikel <i>Graphene-like</i>	33
4.1.3	Luas Permukaan, Diameter Pori dan Total Volume Pori Partikel <i>Graphene-like</i>	35
4.1.4	Absorbansi dan Morfologi Partikel <i>Graphene-Like</i>	38
4.1.5	Hidrofobisitas Partikel <i>Graphene-like</i>	41
4.2	Performansi Partikel	42
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN		48
DAFTAR PUSTAKA		51

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Pola pertumbuhan pola distribusi dari persamaan posisi pada atom karbon dalam perlakuan panas [33].....	5
Gambar 2.2	Rumus Bangun Grafit dan Grafene.....	6
Gambar 2.3	Skema Oksida dari Grafit Menjadi Grafene Oksida dan Reduksi Grafene Oksida	9
Gambar 2.4	Skema struktur dan prinsip operasi <i>metal-air battery</i> dan katalis pada permukaan katoda.....	11
Gambar 2. 5	Skema Rangkaian Analisa Potensiostat	13
Gambar 2. 6	Skema <i>Rotating Disk Electrode</i> (RDE) [31].....	15
Gambar 3.1	Blok Diagram Teknik Sintesa <i>Graphene-like</i> dengan Hummer Modifikasi	18
Gambar 3. 2	<i>Tubular Furnace</i> dengan aliran gas N ₂	19
Gambar 3. 3	Skema Metode Hummer-Modifikasi	19
Gambar 3.4	Ilustrasi Pengukuran Sudut Kontak antara Permukaan Plat dan Droplet Air	23
Gambar 3. 5	Skema Pengujian Kapasitansi Partikel	24
Gambar 3. 6	Skema Pengujian Performansi Elektrokatalis.....	25
Gambar 3. 7	Gambar Rangkaian <i>Battery Analyzer</i>	26
Gambar 4. 1	Hasil analisa <i>X-Ray Diffraction</i> Arang Tempurung Kelapa 35 mesh dan 200 mesh Hasil Proses Hummer Modifikasi.....	28
Gambar 4. 2	Hasil analisa <i>X-Ray Diffraction</i> Partikel <i>Graphene-like</i> dengan Pemanasan 35 ⁰ C.....	29
Gambar 4. 3	Hasil analisa <i>X-Ray Diffraction</i> Partikel dengan Proses Hummer Modifikasi disertai Kalsinasi dan Tanpa Kalsinasi.....	30
Gambar 4. 4	Hasil analisa <i>X-Ray Diffraction</i> Partikel dengan Proses Hummer Modifikasi disertai Reduksi Menggunakan Asam Sitrat	31
Gambar 4. 5	Hasil analisa <i>Raman Spectroscopy</i> Partikel dengan Proses Hummer Modifikasi disertai Kalsinasi (a) Hummer dengan Kalsinasi dan (b) Hummer disertai Kalsinasi dan Reduksi.....	32
Gambar 4. 6	Spektra FTIR Pengaruh Suhu Pemanasan	33
Gambar 4. 7	Spektra FTIR Pengaruh Kalsinasi terhadap Gugus Fungsi Partikel	34

Gambar 4. 8 Pengaruh Hummer Modifikasi disertai Kalsinasi terhadap Luas Permukaan dan Diameter Pori Partikel <i>Graphene-Like</i>	35
Gambar 4. 9 Pengaruh Hummer Modifikasi disertai Kalsinasi terhadap Diameter Pori dan Total Volume Pori <i>Graphene-Like</i>	36
Gambar 4. 10 Adsorpsi Desorpsi Isotermis N ₂ dan Distribusi Pori Partikel <i>Graphene-like</i> (a) KH, (b) HK, dan (c) KHR.....	36
Gambar 4. 11 Hasil Analisa Absorbansi Partikel <i>Graphene-Like</i> Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis	39
Gambar 4. 12 Larutan Akhir Proses Sintesa Metode Hummer-Modifikasi <i>Graphene-Like</i> Pada Temperatur Pemanasan (a) 35 ⁰ C dan (b) 95 ⁰ C	39
Gambar 4. 13 Hasil Analisa Absorbansi Partikel <i>Graphene-Like</i> Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis	40
Gambar 4. 14 Morfologi Partikel (a) <i>Raw Material</i> , Partikel dengan perlakuan (b)Hummer-Modifikasi, (c)Hummer-Modifikasi serta Kalsinasi dengan KOH, dan (d)Hummer-Modifikasi serta Kalsinasi dengan KOH dan Reduksi Asam Sitrat.....	40
Gambar 4. 15 Penampakan Hasil Analisa Hidrofobisitas pada (a) Raw Material, (b) Setelah Proses Hummer-Modikasi, (c) Setelah Proses Kalsinasi dengan KOH, dan (d) Setelah Proses Kalsinasi dengan Asam Sitrat	41
Gambar 4. 16 <i>Cyclic Voltammogram</i> Partikel <i>Graphene-like</i> (a) Raw Material, (b)Setelah Proses Kalsinasi dengan KOH, (c) Setelah Proses Kalsinasi dan Reduksi, dan (d) Perbandingan pada <i>scan rate</i> 50 mV/s	43
Gambar 4. 17 <i>Cyclic Voltammograms</i> Performansi Partikel <i>Graphene-like</i> sebagai Elektrokatalis (a) Setelah Proses Kalsinasi dengan KOH (HK) dan (b) Setelah Proses Kalsinasi dengan Asam Sitrat (KHR) pada <i>scan rate</i> 50 mV/s.....	45
Gambar 4. 18 <i>Linear Sweep Voltammograms</i> Performansi Partikel <i>Graphene-like</i> sebagai Elektrokatalis (a) Setelah Proses Kalsinasi dengan	

KOH(HK) dan (b) Setelah Proses Kalsinasi dengan Asam Sitrat (KHR) pada <i>scan rate</i> 50 mV/s	46
Gambar 4. 19 Kurva <i>Charge-Discharge</i> Performansi Partikel <i>Graphene-like</i> dengan metode analisa <i>half-cell</i>	47
Gambar 4. 20 Kurva <i>Charge-Discharge</i> Performansi Partikel <i>Graphene-like</i>	47

DAFTAR TABEL

Tabel 3. 1	Komposisi Arang Tempurung Kelapa CV. Athma Multidaya Makmur.....	17
Tabel 4. 1	Hasil Perhitungan <i>Specific Capacity</i> Partikel	43

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Metal-Air battery telah menyita perhatian yang cukup besar dari para ilmuwan di seluruh dunia. Pada saat ini penelitian tentang *metal-air battery* sedang marak dikembangkan seiring berkembang luasnya piranti penyimpanan energi. Output energi yang besar membuat *metal-air battery* menjadi salah satu sumber energi yang menjanjikan untuk berbagai aplikasi di bidang elektronik, listrik dalam transportasi, dan *energy storage*. *Metal-air battery* 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 *battery* konvensional diantaranya kapasitas muatan yang tidak terbatas dan massa yang rendah serta tidak bergantung pada kapasitasnya. Salah satu bagian yang sangat menarik untuk dikembangkan dari *metal-air battery* adalah mekanisme reaksi reduksi oksigen pada lapisan hidrofobik dari katoda. Pada bagian katoda, masalah yang seringkali terjadi adalah rendahnya reaksi reduksi oksigen karena rendahnya transportasi gas oksigen. Oleh sebab itu, bahan material elektroda memiliki peranan penting dalam reaksi reduksi oksigen yang terjadi di katoda. Pada saat ini, banyak penelitian yang mengembangkan pemanfaatan platina sebagai elektroda untuk reaksi reduksi oksigen. Namun, disisi lain pemanfaatan platina tidak dapat dikembangkan secara luas karena aspek ekonominya [1,2], sehingga diperlukan bahan alternatif yang dapat dimanfaatkan, salah satu contohnya adalah material berbasis karbon.

Ketersediaan tempurung kelapa di Indonesia sangat melimpah. Luas areal tanaman kelapa pada tahun 2000 mencapai 3 juta hektar dengan total produksi mencapai 18,3 juta ton. Pada umumnya, pemanfaatan tempurung kelapa hanya terbatas digunakan sebagai salah satu bahan bakar dengan wujud arang. Arang tempurung kelapa memiliki banyak kelebihan diantaranya yaitu nilai panas yang

tinggi, luas permukaan yang besar serta distribusi ukuran pori yang baik. Berdasarkan kelebihan tersebut arang memiliki potensi menjadi karbon aktif serta diolah lebih lanjut untuk meningkatkan nilai ekonominya. Salah satu upaya pengolahan arang tempurung kelapa adalah menjadi *graphene-like*.

Grafene merupakan alotrop karbon dengan bentuk dua dimensi dan berikatan secara *hexagonal*. Grafene memiliki ikatan paling kuat diantara alotrop karbon yang lain. Selain itu sifat grafene yang diantaranya murah, tersedia dalam jumlah yang banyak, *surface area* yang besar, konduktivitas elektrik tinggi, dan stabil berpeluang untuk dimanfaatkan sebagai penunjang katalis pada reaksi reduksi oksigen.

Teknik sintesa grafene berbasis biomassa belum banyak dilakukan, pada umumnya metode sintesa grafene dilakukan dengan cara *mechanical exfoliation*, *chemical vapor deposition*, dan *chemically derived graphene*. Metode eksfoliasi mekanik merupakan metode sintesa grafene dengan teknik pengelupasan sederhana lapisan grafit yang dikeringkan dalam *oxygen plasma* hingga ketebalan 5µm [3]. Eksfoliasi grafit dapat dilakukan dengan beberapa bahan turunan grafit, yaitu grafit oksida dari metode Hummer [4] dan grafit terinterkalasi [5]. *Chemical vapor deposition* menggunakan bantuan substrat nickel dan gas hidrokarbon untuk proses presipitasi karbon pada kondisi vakum dan temperature tinggi [6,7]. Secara umum sebagian besar penelitian teknik sintesa grafene berasal dari bahan baku grafit maupun oksidanya, sehingga diperlukan pengembangan teknik sintesa grafene dari biomassa secara langsung dengan harapan dapat mengefisiensi waktu dan energi.

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, diperlukan material berpori serta memiliki performa yang baik untuk pengganti Pt pada katoda *metal-air battery*. Selain itu, dengan ketersediaan biomassa arang tempurung kelapa yang melimpah diperlukan

beberapa *treatment* untuk meningkatkan kualitasnya agar memiliki performa yang baik.

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini antara lain sebagai berikut:

1. Mengembangkan teknik sintesa *graphene-like* berbasis biomassa arang tempurung kelapa.
2. Mengembangkan elektroda *metal-air battery* berbasis biomassa arang tempurung kelapa.

1.4. Manfaat Penelitian

Manfaat yang akan diperoleh dalam penelitian ini antara lain sebagai berikut:

1. Memberikan kontribusi dalam teknik sintesa *graphene-like* berbasis biomassa.
2. Meningkatkan nilai ekonomi dari limbah tempurung kelapa.
3. Menciptakan bahan baku alternatif terbaru untuk elektroda pada *metal-air battery*.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Karbon

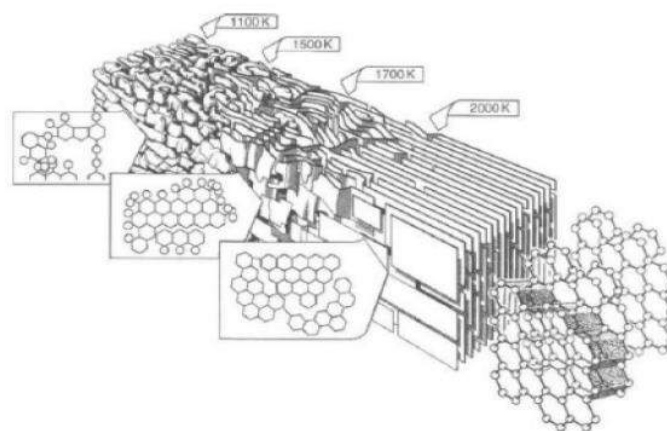
Karbon merupakan material penyusun utama pada bahan bakar fosil seperti batubara, *petroleum*, dan gas alam. Pada makhluk hidup, karbon merupakan material penyusun utama pada karbohidrat, protein, dan lemak. Karbon memiliki keistimewaan yang unik yaitu kecenderungannya secara alamiah untuk mengikat dirinya sendiri dalam rantai-rantai atau cincin-cincin, tidak hanya dengan ikatan tunggal C-C, tetapi juga mengandung ikatan ganda C=C, serta rangkap tiga C≡C. Hal ini mengakibatkan karbon dapat dijumpai di alam dalam berbagai bentuk dengan sifat yang berbeda-beda, hal ini disebabkan karena karbon memiliki empat atom valensi yang memungkinkan karbon dapat membentuk susunan kristal yang berbeda-beda (Alotrop). Berdasarkan sifat kristalinnya, alotrop karbon dibedakan atas karbon kristalin dan karbon non kristalin. Yang termasuk karbon kristalin antara lain adalah grafit, intan dan fullerene, sedangkan yang termasuk karbon nonkristalin adalah karbon aktif.

Material karbon berada di alam dalam bentuk yang bervariasi dengan *electronic, optical, spectroscopic*, dan properti elektrokimia yang berbeda. Atom karbon dapat terhibridisasi sp^3 atau sp^2 . Karbon dapat diperoleh dari pembakaran bahan organik seperti kayu, dalam kondisi inert. Karbon nonkristalin dapat diperoleh dengan proses aktivasi karbon dari biomassa melalui proses fisik(*thermal*) ataupun kimiawi. Ikatan tunggal C-C pada karbon mengakibatkan karbon memiliki sifat stabilitas termal yang tinggi pada rantai-rantainya.

2.2. Grafit

Grafit merupakan salah satu alotrop karbon tiga dimensi yang memiliki karakteristik yang rapuh apabila dibandingkan dengan alotrop karbon yang lain. Di sisi lain, grafit memiliki konduktivitas dan kapasitansi elektrik yang baik. Untuk mendapatkan struktur grafit dibutuhkan perlakuan panas dengan suhu tinggi pada material karbon. Suhu yang digunakan dalam pembentukan kristal grafit ialah 3000°C [8]. Grafit tersusun secara seri dari tumpukan lapisan atom karbon dengan ikatan yang kuat dalam satu bidang lapisan tetapi lemah antar lapisan lain. Grafit alam berdasarkan bentuknya dapat dikelompokkan menjadi tiga yaitu serpihan grafit, serat grafit, dan grafit amorf. Pada aplikasinya, grafit alam seringkali digunakan dalam bidang elektronik, energi, pemanasan logam, dan lain-lain.

Proses pemanasan pada tempurung kelapa akan menghasilkan perubahan yang bertahap, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.1. Terjadi perubahan ikatan kimia material karbon akibat perubahan suhu tersebut. Pada suhu 1100 K ikatan pada karbon berupa ikatan acak serta belum membentuk kristal tiga dimensi secara teratur. Pada suhu 1700 K, terbentuk pola heksagonal karbon yang merupakan ciri khas ikatan alotrop mulai dominan terbentuk dibagian pusat tetapi masih terdapat amorf dibagian tepi. Pada suhu di atas 2000 K, telah terbentuk susunan heksagonal karbon murni berbentuk tiga dimensi tanpa ada amorf sedikitpun dan fasa ini yang disebut grafit.



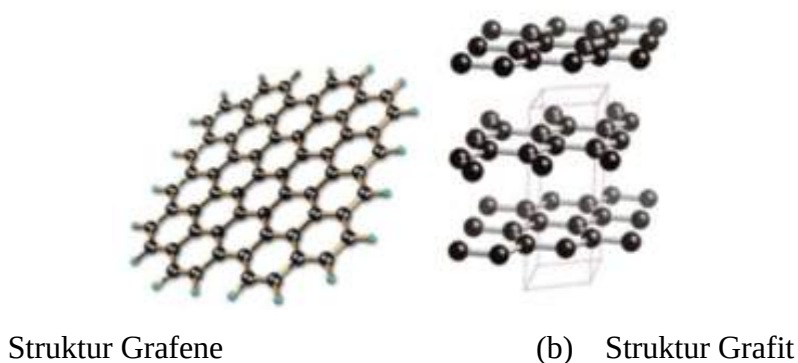
Gambar 2.1 Pola Pertumbuhan Pola Distribusi dari Persamaan Posisi Atom Karbon pada Grafit Dalam Perlakuan Panas [33]

2.3. Grafene

Grafene merupakan alotrop karbon dengan bentuk dua dimensi dan berikatan secara *hexagonal*. Grafene merupakan penyusun dasar dari alotrop karbon lainnya seperti graphite, charcoal, carbon nanotubes dan fullerenes. Grafene memiliki ikatan dasar yang kuat apabila dibandingkan dengan grafit pada umumnya [9].

Grafene merupakan monolayer planar dari atom karbon yang tersusun dalam dua dimensi dengan panjang ikatan C-C 0,142nm [10]. *Layer* adalah atom karbon yang tersusun dalam dua dimensi. Luas permukaan dari satu lapisan grafene dapat mencapai 2630 m²/g, nilai ini jauh lebih besar dari carbon black 900 m²/g atau carbon nanotubes yang memiliki luas permukaan 100 – 1000 m²/g. Pada sisi optis, grafene memiliki sifat yang unik dan luar biasa dimana dapat mentransmisikan cahaya sebesar >97,7%.

Grafene dapat diaplikasikan pada berbagai bidang seperti energi, membrane, komposit dan coating, Biomedis, sensor, dan elektronik. Grafene dan kompositnya dapat digunakan sebagai semi konduktor karena grafene memiliki nilai konduktivitas yang sama dengan tembaga dengan konduktivitas panasnya yang mencapai lima kali dibandingkan dengan tembaga. Grafene memiliki nilai modulus young yang mencapai 1000 Gpa dengan rapat massa yang empat kali lebih kecil jika dibandingkan dengan tembaga, sehingga sifat ini memberikan grafene kekuatan sebesar 200 kali dibandingkan dengan baja namun fleksibel. Grafene diyakini dapat menjadi bahan penyusun utama dari berbagai alotrop grafit. Gambar 2.2 merupakan perbandingan susunan struktur grafit dan graphene :



Gambar 2.2 Rumus Bangun Grafit dan Grafene

2.4. Arang Tempurung Kelapa

Kelapa (*Cocos nucifera*) merupakan salah satu komoditas utama dari Indonesia. Luas areal tanaman kelapa pada tahun 2014 mencapai 3 juta hektar dengan total produksi mencapai 18,3 juta ton. Pemanfaatan buah kelapa umumnya hanya daging buahnya saja diolah menjadi kopra, minyak, dan santan. Sebagai limbah pertanian, tempurung kelapa biasa dimanfaatkan sebagai sumber energi untuk penggunaan lokal berwujud arang. Arang tempurung kelapa memiliki kandungan selain karbon yaitu silikia, natrium, kalium, seng, kalsium, dan besi. Arang tempurung kelapa (CSC/*Coconut Shell Charcoal*) memiliki nilai kalor yang tinggi, 23,68 MJ/kg, kandungan karbon mencapai 78% dan kandungan sulfur yang sangat rendah 0,01%. CSC memiliki kadar air yang lebih baik dari arang biomassa lainnya, pada CSC kadar air mencapai <2,7%. Pemanfaatan CSC sejauh ini telah diaplikasikan sebagai adsorban untuk penghilangan ion logam berbahaya sebagai elektroda pada superkapasitor [11], dan filter pada polimer [12]. CSC pada dasarnya memiliki sejumlah kecil kristalin grafit yang terbentuk pada saat proses pyrolisis. Kristalin grafit heksagonal juga terlihat dari hasil analisa difraksi sinar X [13]. CSC memiliki potensi untuk dikembangkan dan ditingkatkan jumlah kristalin grafitnya.

2.5. Sintesis Grafene

Grafene dapat disintesis dengan berbagai cara, salah satu metode sintesis grafene adalah dengan *mechanical exfoliation* grafit dengan bahan turunan grafit yaitu grafit oksida dan grafit terinterkalsi. Salah satu teknik yang banyak digunakan adalah metode Hummer.

Referensi [14] memfabrikasi dua jenis grafene terfungsionalisasi dengan teknik *thermal exfoliation* grafit oksida (GO). Grafene jenis pertama dibuat dengan cara eksfoliasi GO pada suhu rendah (250-400°C) pada udara bebas. Kedua dengan karbonasi dengan suhu lebih tinggi (700-900°C) pada lingkungan kaya nitrogen. Hasil citra SEM menunjukkan kedua jenis grafene yang dihasilkan membentuk struktur nanopori. Berdasarkan analisa adsorpsi dan desorpsi N₂ dengan metode BET menunjukkan luas permukaan grafene jenis kedua lebih tinggi daripada grafene pertama yang dihasilkan. Kapasitansi spesifik untuk

grafene pertama mencapai 230 F/g, sedangkan untuk grafene kedua memiliki kapasitansi berkisar pada 100 F/g.

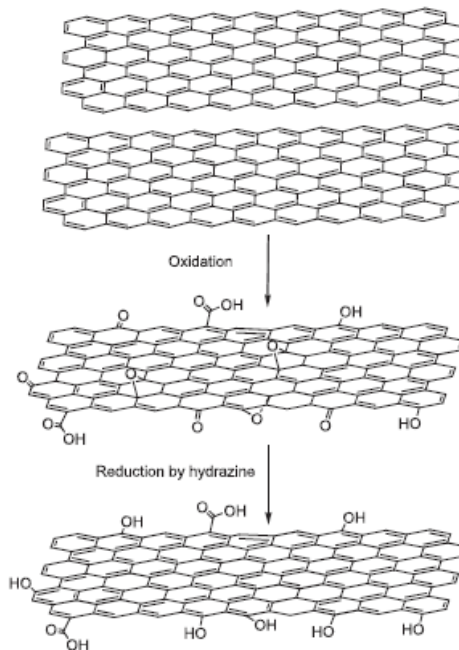
Referensi [15] mensintesis grafene dengan cara mereduksi grafit oksida, yang didapatkan dengan metode Hummers dan Offeman, dengan menggunakan hidrazin hidrat dan sodium borohidrat sebagai agen pereduksi untuk mendapatkan grafene sebagai produk akhir. Ikatan sp^3 hibridisasi pada grafit oksida akan berubah menjadi sp^2 hibridisasi dengan cara menghilangkan oksigen pada grafit oksida.

Referensi [16] mensintesis grafene dimulai dengan pengoksidasian serbuk grafit menjadi grafit oksida dengan metode Hummer yang dilanjutkan dengan eksfoliasi grafit oksida pada air demin menggunakan gelombang ultrasonik sehingga gugus oksida yang terdapat pada grafit oksida maupun grafene oksida terlepas oleh pengadukan pada temperatur 95°C sebagai pengganti hidrazin. Referensi [17] mensintesis grafene oksida dari serbuk grafit dengan metode Hummer termodifikasi. Pada percobaannya, Narasimharao mendapatkan grafene oksida.

Metode sintesa berikutnya adalah *chemically vapor deposition* (CVD) pada permukaan logam. Referensi [18] telah berhasil mengembangkan teknik ini untuk pertama kalinya dengan menggunakan kapur sebagai prekursor pada Ni foil. Penelitian ini membuat teknik sintesa grafene baru dengan cara mengontrol jumlah lapisan dan meminimalisir terjadinya lipatan pada grafene. Salah satu contoh proses sintesa dengan metode CVD yaitu dengan melarutkan karbon ke dalam substrat nikel yang mengakibatkan karbon terpresipitasi karena pendinginan. Substrat nikel akan diletakkan pada ruang CVD dengan kondisi vakum dengan tekanan 10^{-3} torr dan suhu 1000°C dengan aliran gas hidrokarbon. Metode CVD lain yaitu dengan menyiapkan lapisan grafene pada permukaan logam dengan segregasi permukaan karbon dan dekomposisi hidrokarbon. Lapisan yang terbentuk pada permukaan logam biasanya tidak merata, tetapi pada beberapa permukaan heksagonal didapatkan lapisan yang menutupi permukaan dengan sempurna. Sebagian besar kondisi lapisan yang tersusun baik menunjukkan struktur baru hasil dari ketidakcocokan kisi antara grafene dan logam yang terlapisi. Struktur tersebut terhubung oleh lekuk dari lapisan grafene

yang mengindikasikan variasi lokal dari ikatan dengan logam. Jarak antara permukaan logam dengan lapisan grafene yang terbentuk berkisar 2,1 hingga 3,8 Å, bergantung pada logam. Penyebab terjadinya keberagaman ini belum dapat dijelaskan, tetapi terdapat indikasi bahwa sistem terbagi ke dalam dua kelas yang berbeda secara kualitatif dengan memperhatikan interaksi logam/grafene. Keberagaman ini juga ditunjukkan oleh struktur elektrik. Terdapat sistem logam-grafene dimana energi gugus π menurun secara signifikan dibandingkan grafene bebas, dan celah antar gugus dari eV terbuka pada nilai K dari zona Brillouin. Pada sistem lain, struktur elektrik dari grafene bebas hampir utuh. Kesempurnaan dari fasa moire epitaksial dapat diaplikasikan sebagai template struktur nano [19].

Reduksi secara kimia oksida grafene juga telah dikembangkan sebagai metode sintesa grafene. Agen pereduksi yang biasa digunakan pada metode ini termasuk hidrazin [21,22] dan natrium borohidrate [22]. Selama proses reduksi oksida grafene yang berwarna coklat akan terdispersi dalam air menjadi hitam dan akan tereduksi dan terpresipitasi.

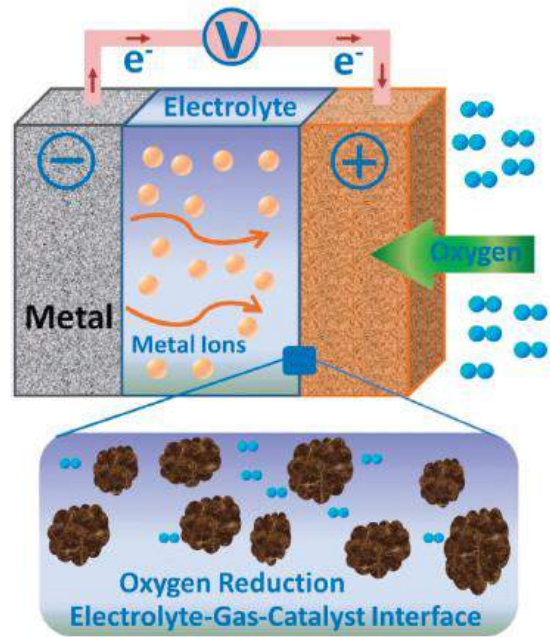


Gambar 2.3 Skema Oksida dari Grafit Menjadi Grafene Oksida dan Reduksi Grafene Oksida

2.6. *Metal-Air Battery*

Sumber energi kimia biasanya mengadopsi logam aktif sebagai anoda untuk memberikan elektron pada generasi sekarang. Selama proses discharge, anoda kehilangan elektron dan larut ke elektrolit dalam bentuk ion logam. Sementara itu, elektron dikirim melalui sirkuit eksternal untuk menghasilkan energi. *Metal-air battery* 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 *battery* konvensional diantaranya kapasitas muatan yang tidak terbatas dan massa yang rendah serta tidak bergantung pada kapasitasnya. Pada *metal-air battery* terdapat beberapa hal yang menjadi perhatian untuk para peneliti untuk dikembangkan, Salah satu bagian yang sangat menarik untuk dikembangkan dari *metal-air battery* adalah mekanisme reaksi reduksi oksigen pada lapisan hidrofobik dari katoda. Pada bagian katoda, masalah yang seringkali terjadi adalah rendahnya reaksi reduksi oksigen karena rendahnya transportasi gas oksigen. Oleh sebab itu, bahan material elektroda memiliki peranan penting dalam reaksi reduksi oksigen yang terjadi di katoda.

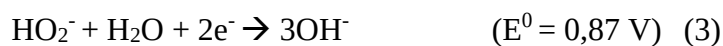
Metal-air battery menggabungkan anoda logam, *air-electrode* pada katoda, dan dipisahkan oleh elektrolit yang bersifat konduktor. Berikut adalah skematika *metal-air battery* :



Gambar 2.4 Skema struktur dan prinsip operasi *metal-air battery* dan katalis pada permukaan katoda

Pada bagian anoda saat *discharge*, logam anoda teroksidasi dan melepaskan elektron ke sirkuit eksternal. Pada waktu yang sama, oksigen berdifusi melewati katoda dan menangkap elektron dari anoda dan tereduksi menjadi oksigen-ion. Logam ion yang terdisosiasi dan oksigen yang tereduksi bermigrasi melewati elektrolit dan bergabung membentuk logam oksida. Dan pada saat *charged*, proses yang terjadi adalah sebaliknya. Oleh sebab itu, transportasi oksigen memberikan peranan penting dalam pengaruh performansi baterai [23].

Reaksi reduksi pada katoda merupakan reaksi seri dari reaksi elektrokimia yang kompleks. Pada larutan elektrolit alkali, reaksi di katoda dapat dirumuskan sebagai berikut :



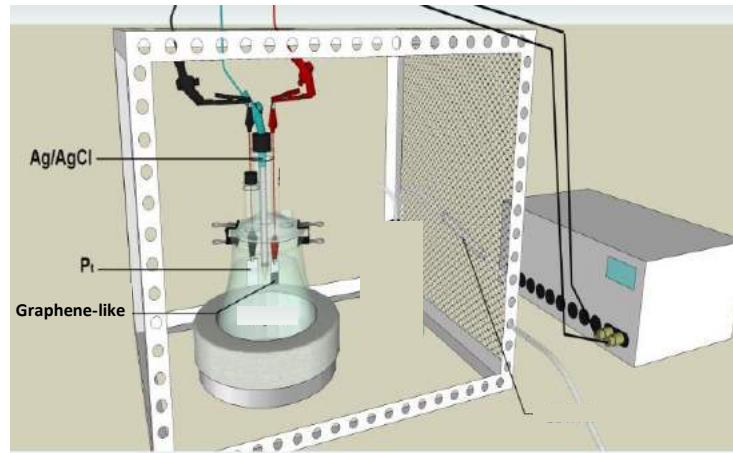
Bahan material elektroda memiliki peranan yang cukup penting di *metal-air battery*. Material pada katoda menentukan efisiensi konversi energy dan aspek ekonomi dari baterai yang dihasilkan [25,26]. Pada prinsipnya material ini dapat meningkatkan efisiensi dari katoda. Material yang biasa digunakan bervariasi dari

logam murni, logam *alloy*, logam oksida transisi, dan logam makrosiklik. Logam murni yang seringkali digunakan sebagai katalis dalam reaksi reduksi oksigen adalah grup logam Pt. Pt digunakan sebagai katalis karena sifatnya yang memiliki stabilitas tinggi dan memiliki *electrocatalytic activity* yang tinggi [26], [27]. Eksklusifitas dari platinum menunjukkan ketidaklayakan penggunaannya dalam jangka waktu yang panjang sebagai katalis dalam reaksi reduksi oksigen [1], [2]. Terdapat beberapa logam murni yang dikembangkan untuk menanggulangi kekurangan dari platina, salah satunya material yang digunakan sebagai alternatif yang ekonomis adalah material berbasis karbon [5]. Karbon dipilih karena sifatnya yang *low cost*, ketersediaan yang banyak, *surface area* yang tinggi, konduktifitas elektrik yang tinggi, dan memiliki stabilitas yang tinggi [28].

2.7. Analisa Uji Performansi untuk Katalis pada *Elektroda Metal-Air Battery*

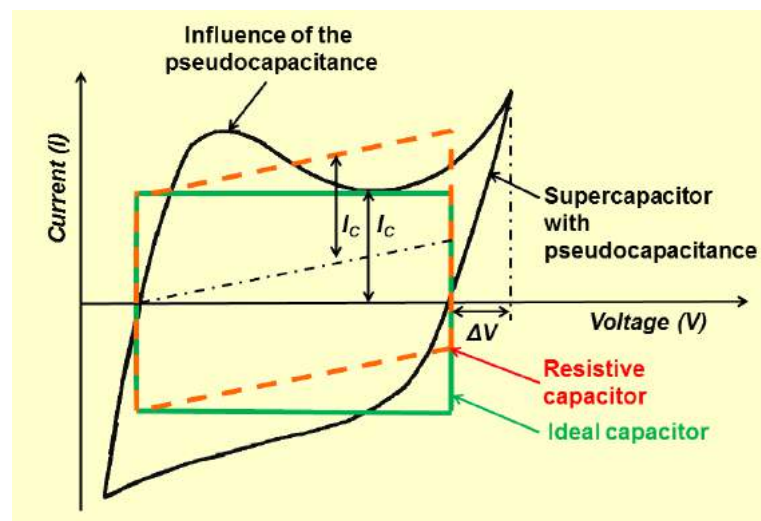
Berdasarkan Cheng, dkk [29] dalam kualitas yang baik, material berbasis karbon dapat juga berguna sebagai katalis dalam reaksi reduksi oksigen pada *Metal-Air Battery*. Elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen (ORR) sangat penting untuk berbagai aplikasi energi terbarukan, karena dengan desain alat yang sederhana dapat 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*. Elektrokatalis pada katoda menjadi salah satu faktor pembatas utama untuk energi konversi, biaya, stabilitas yang efisien. Katalis ORR kinerja tinggi diperlukan untuk menurunkan *overpotential*.

Untuk mengetahui performansi 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 [23]. Untuk penelitian ini digunakan tes *half-cell*, dengan skema yang ditunjukkan pada gambar 2.5.



Gambar 2. 5 Skema Rangkaian Analisa Potensiostat

Sifat elektrokimia dari partikel grafene dipelajari menggunakan analisa cyclic voltammetry potensiostat. Gambar 2.6 merupakan voltammogram siklik dari kapasitor ideal, superkapasitor dengan pseudokapasitansi, dan resistive kapasitor.



Gambar 2. 6 Cyclic Voltammogram

Karakterisasi dilakukan menggunakan sistem *three electrode* dengan menggunakan larutan 0,6M KOH sebagai larutan elektrolit. Rentang voltase yang digunakan pada pengujian CV adalah -1 V sampai 0 V. Nilai voltase minus menunjukkan bahwa voltase yang digunakan berada di bawah nilai potensial sel elektroda pembanding (*reference electrode*) Ag/AgCl. Kapasitansi merupakan sifat elektrokimia yang menunjukkan kemampuan suatu material untuk menampung muatan elektron untuk level tegangan tertentu.

Larutan elektrolit yang digunakan, yaitu KOH, akan menjadi ion K^+ dan OH^- . Ion OH^- akan bergerak menuju partikel grafene yang berfungsi sebagai anoda. Pada uji CV, listrik dialirkan ke working electrode dan counter electrode dengan beda potensial tertentu. Jika beda potensial yang diberikan lebih dari potensial standar reaksi oksidasi OH^- , akan terjadi reaksi oksidasi OH^- di anoda. Reaksi yang terjadi adalah:



Reaksi ini tidak boleh terjadi karena dapat menurunkan nilai kapasitansi spesifik partikel grafene. Karena menggunakan *reference electrode* Ag/AgCl, maka range beda potensial maksimal adalah $E + E^0 \text{ Ag/AgCl}$ dimana $E^0 \text{ Ag/AgCl}$ adalah +0,22249 V. Luas area grafik dengan rentang beda potensial tersebut dihitung menggunakan prinsip trapezoidal. Dengan menggunakan perhitungan pada persamaan berikut

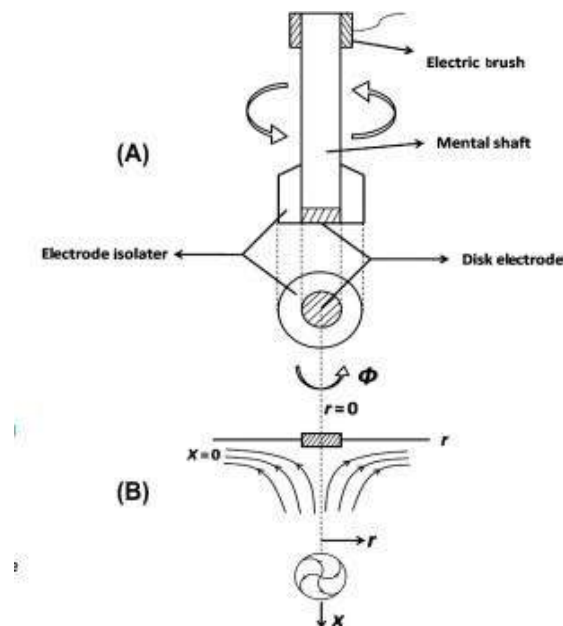
$$C = \frac{\int I.dV}{m.s.R}$$

, di mana C = kapasitansi spesifik (F/g), I = arus katodik sesaat (A), V = potensial terpakai (V), s = scan rate (V/s), m = total massa elektroda (g), R = range potensial yang terpakai = $V_{\max} - V_{\min}$. $\int I.dV$ didapatkan dari luas area grafik.

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 logam mulia, 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 2.6. sehingga dapat mengurangi pengaruh difusi pada sampel.

Untuk pengukuran elektrokimia menggunakan bantuan RDE, beberapa langkah diperlukan termasuk membuat instrumen RDE, sel elektrokimia, persiapan elektroda/elektrolit, dan analisis. RDE mencakup *disk* konduktif yang disematkan ke *inert* bahan isolasi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.6.



Gambar 2. 7 Skema *Rotating Disk Electrode* (RDE) [30]

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1. Deskripsi Proses Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan teknik sintesa grafene serta mengembangkan aplikasinya sebagai elektroda di katoda pada *metal-air battery*. Arang tempurung kelapa yang kaya kandungan karbon akan dijadikan bahan utama dalam sintesis grafene. Pada penelitian ini, teknik sintesa yang digunakan menggunakan metode Hummer modifikasi dengan menambahkan beberapa perlakuan yang berbeda dengan metode yang digunakan. Pada penelitian ini juga mempelajari tentang beberapa perlakuan kalsinasi yang diberikan pada partikel. Beberapa perubahan yang diamati meliputi kristalinitas partikel, gugus fungsi, *surface area*, *pore diameter*, *total pore volume*, dan transparansi partikel. Serta mengamati performa elektrokimia partikel yg didapatkan dan dilanjutkan dengan uji peforma baterai melalui *Battery Analyzer*. Grafene sebagai katoda *metal-air battery* dan logam pendukung yang digunakan adalah logam Zn dari jenis baterai konvensional yang sebagai anoda untuk proses analisis baterai. Peforma *metal-air battery* yang diuji menggunakan *battery analyzer series eight channel* diatur pada satu *cycle* untuk mengetahui peforma baterai pada pemakaian *primary battery* dalam larutan elektrolit KOH 0,6 M.

3.2. Bahan dan Alat

3.2.1. Bahan Penelitian

Bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah sampel arang tempurung kelapa yang diperoleh dari CV. Athma Multidaya Makmur, *demineralized water*, Natrium Nitrat (NaNO_3) (SAP, distributor UD.SIP), Larutan Asam Sulfat (H_2SO_4) 20% (98%, Mallincord, distributor Darmstadt Germany), Kalium Permanganat (KMnO_4) (SAP, distributor UD.SIP), Larutan Asam Klorida (HCl) 10% (37%, Mallincord, distributor Darmstadt Germany), *ice*, Asam Sitrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (SAP, distributor UD.SIP), dan larutan Asam Peroksida (H_2O_2) 30% (Merck, distributor Darmstadt Germany), Kalium Hidroksida (KOH) (Merck, distributor Darmstadt Germany), *Nickel foam*, *Polyvinylidenedifluoride* (PVdF), *N-Methylpyrrolidone* (NMP), Gas Oksigen (PT. Aneka Gas), dan logam zinc yang diperoleh dari baterai ABC.

Tabel 3. 1 Komposisi Arang Tempurung Kelapa CV. Athma Multidaya Makmur

Parameter	Persentase Berat (%)
<i>Moisture Content</i>	7,55
<i>Volatile Matter</i>	2,82
<i>Ash Content</i>	1,32
<i>Fix Carbon</i>	88,31

3.2.2. Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah mesin penggilingan arang tempurung kelapa, ayakan, *tubular furnace*, *hot plate and stirrer*, *analytical balance*, reaktor *stainless steel*, *erlenmeyer*, *beaker glass*, gelas ukur, corong kaca, pipet volume, pipet tetes, pengaduk kaca, spatula, oven, sarung tangan, *freezer*, *muffle furnace*, pH-meter, autolab potensiostat, dan *battery analyzer*.

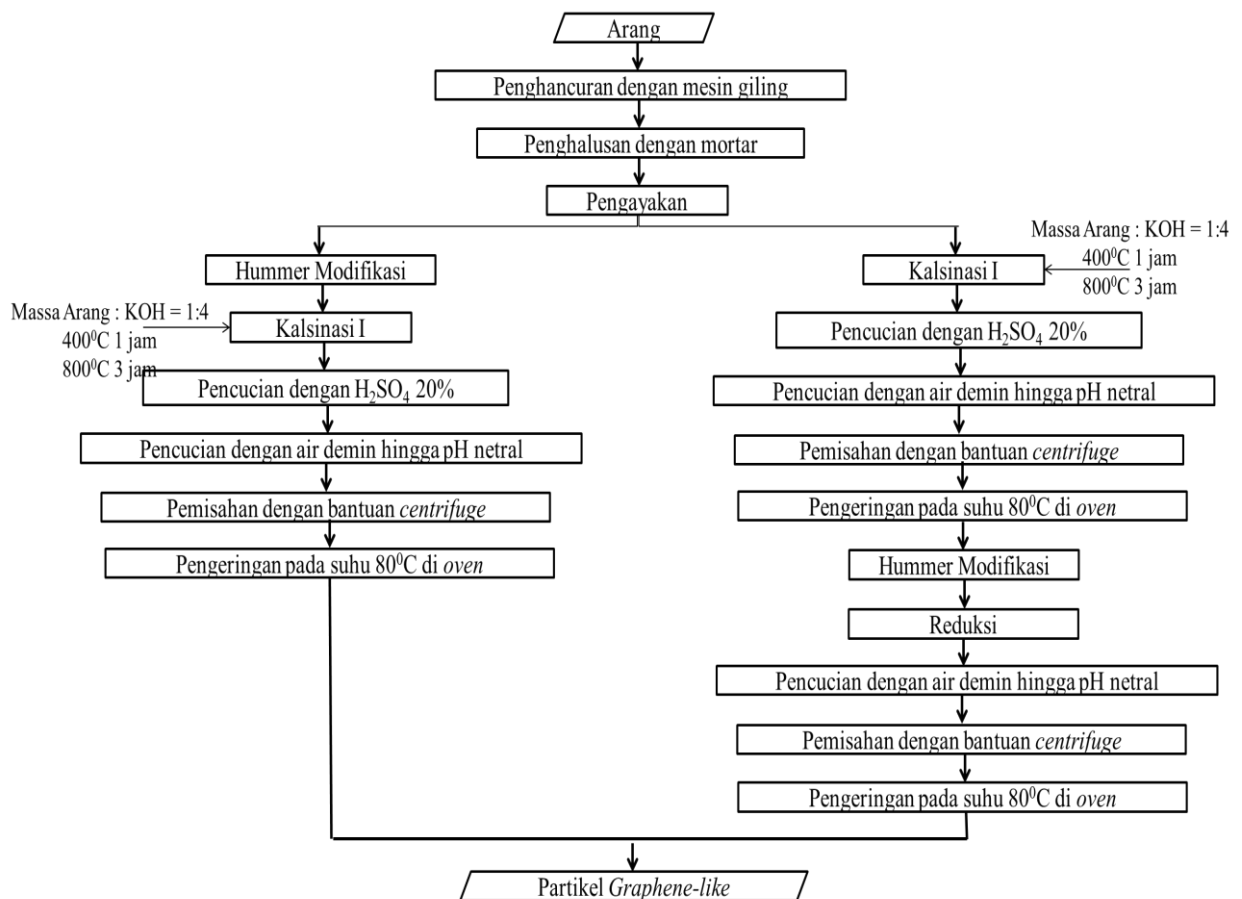
3.3. Prosedur Penelitian

3.3.1. Tahap Sintesa *Graphene-like*

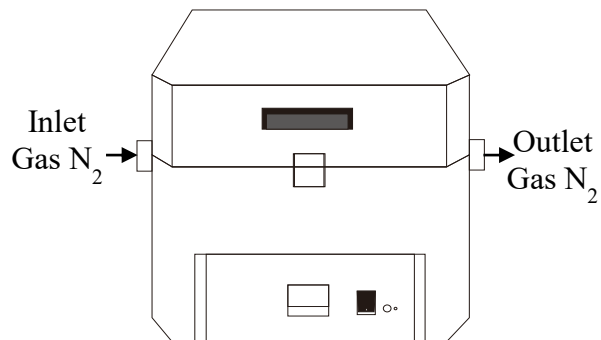
Pada penelitian ini prosedur pertama adalah sintesa *graphene-like*. Tahapan pertama yang dilakukan adalah menghancurkan bongkahan arang dengan mesin penggiling. Selanjutnya, menghaluskannya menggunakan *mortar*. Arang

yang sudah halus selanjutnya diayak untuk memperoleh ukuran yang seragam. Pada penelitian ini ukuran arang yang digunakan antara lain 35 mesh, 120 mesh, dan 200 mesh. Selanjutnya sintesa dibagi menjadi dua tahapan utama yaitu tahap kalsinasi dan tahap Hummer modifikasi. Proses kalsinasi menggunakan bantuan aktivator KOH dalam fase padat yang dihancurkan dan dicampur dengan sampel kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu 400 °C selama 1 jam dilanjut 800 °C selama 3 jam pada campuran sampel dan aktivator. Sedangkan untuk reduksi bertujuan untuk mereduksi gugus C=O dalam partikel. Dilakukan dengan melarutkan 0,005 gram karbon yang telah melewati proses Hummer ke dalam 20 mL air demin, selanjutnya menambahkan NH₄OH 1 M hingga pH 9 dan dilakukan penambahan 4 gram asam sitrat, selanjutnya dimasukkan *muffle furnace* dan dioperasikan pada suhu 95°C selama 120 menit.

Berikut adalah blok diagram sintesa *graphene-like* :

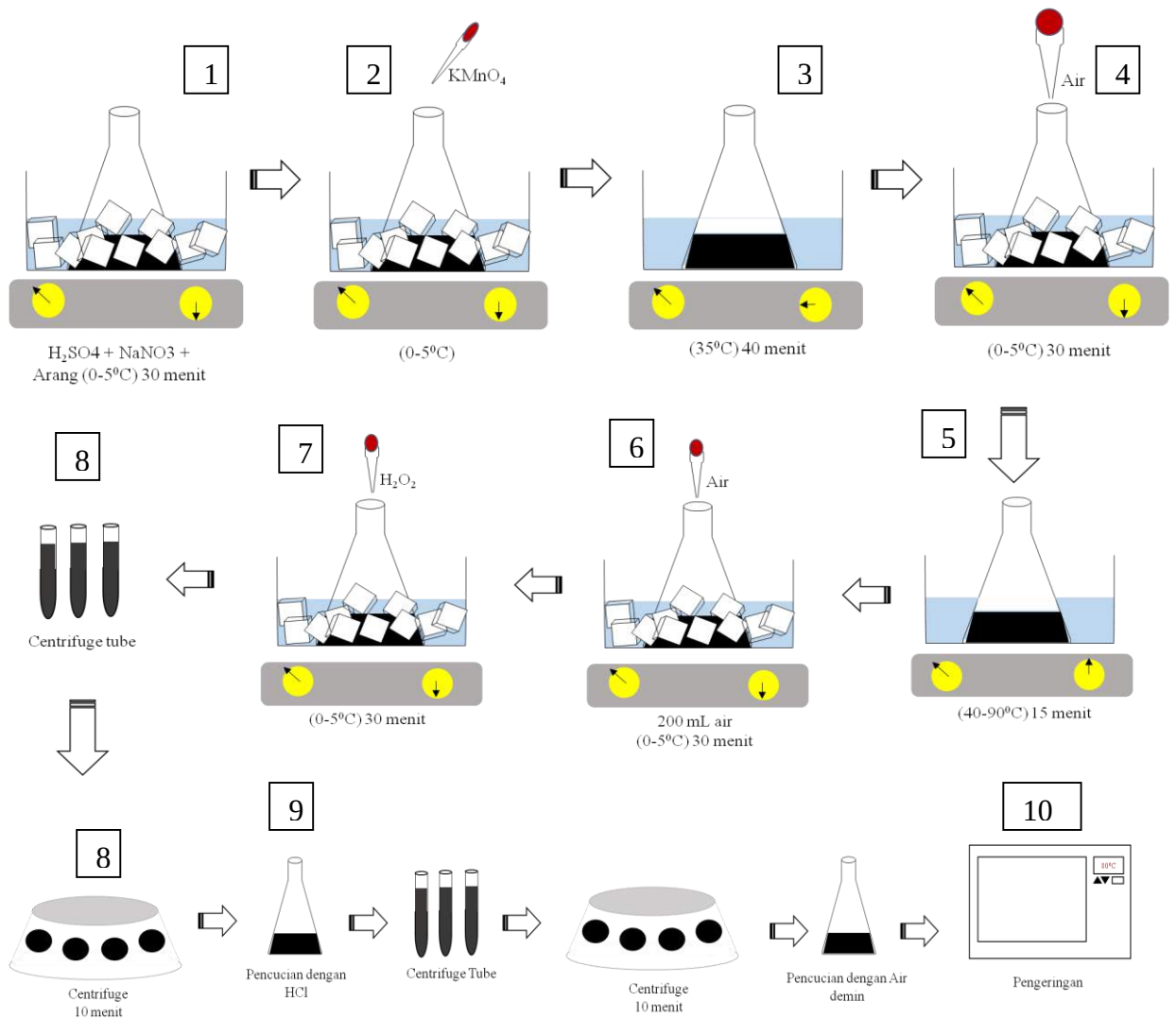


Gambar 3. 1 Blok Diagram Teknik Sintesa *Graphene-like* dengan Hummer Modifikasi



Gambar 3. 2 *Tubular Furnace* dengan aliran gas N_2

Berikut adalah skema sintesa metode Hummer modifikasi :



Gambar 3. 3 Skema Metode Hummer-Modifikasi

Tahapan Sintesa *Graphene-like* dengan Hummer Modifikasi

1. Merendam 2 gram arang tempurung kelapa dan 2 gram NaNO_3 di dalam 92 mL larutan asam sulfat (H_2SO_4) dengan pengadukan selama 30 menit dalam *ice bath* dengan suhu $0-5^\circ\text{C}$. Perendaman ini bertujuan untuk membentuk ikatan $\text{GIC-H}_2\text{SO}_4$ terlebih dahulu sehingga karbon diharapkan lebih reaktif terhadap oksidator tetapi strukturnya tidak banyak berubah.
2. Selanjutnya menambahkan 10 gram kalium permanganat (KMnO_4). KMnO_4 berperan sebagai oksidator bersama-sama dengan H_2SO_4 dan NaNO_3 . Disisi lain H_2SO_4 bereaksi dengan KMnO_4 membentuk oksidator yang lebih kuat yaitu MnO_3^+ dan MnO_4^- .
3. Memindahkan *beaker glass* ke *water bath* dengan suhu $\pm 40^\circ\text{C}$. Hal ini bertujuan untuk menaikkan suhu operasi secara perlahan karena KMnO_4 bereaksi dengan baik pada temperatur 15°C .
4. Langkah berikutnya menambahkan air secara perlahan dan direndam dalam *ice bath* selama 15 menit. Air berperan dalam membantu proses pengelupasan tumpukan partikel *graphene-like*.
5. Memindahkan kembali ke *water bath* dengan suhu yang divariasikan ($35-95^\circ\text{C}$) dan menjaga suhunya konstan selama 15 menit. Pemanasan ini bertujuan
6. Langkah berikutnya menambahkan air secara perlahan dan direndam dalam *ice bath* selama 15 menit. Air berperan dalam membantu proses pengelupasan tumpukan partikel *graphene-like*.
7. Kemudian ditambahkan 15 mL larutan asam peroksida (H_2O_2) secara perlahan hingga tidak berbusa dan terjadi *bubbling*. H_2O_2 berperan untuk menghilangkan garam residu yang tersisa
8. Selanjutnya larutan dipisahkan endapannya dengan *centrifuge* pada selama 10 menit.
9. Selanjutnya padatan yang mengendap dicuci menggunakan larutan asam klorida (HCl) untuk menghilangkan ion logam dan air demin untuk memisahkannya dengan impurities yang ada.

10. Memasukkan sampel ke dalam oven dan memanaskannya pada suhu 80°C untuk menghilangkan kandungan air.

3.3.2. Tahap Preparasi Sampel untuk Uji Performansi

Tahap kedua penelitian ini adalah uji performansi dari elektoda *metal-air battery*. Salah satu syarat untuk menjadi elektroda yang baik pada *metal-air battery* adalah bersifat hidrofobik dan memiliki ukuran pori yang besar. Uji performansi dilakukan dengan mengamati transportasi oksigen yang melewati elektroda dan berdifusi ke larutan elektrolit. Tahap pertama yang dilakukan adalah menambahkan *Polyvinylidenedifluoride* (PVdF), dimana PVdF sebagai binder yang berfungsi untuk merekatkan partikel *graphene-like*, selanjutnya campuran *graphene-like* dan PVdF ditambahkan 5 tetes *N-Methylpyrrolidone* (NMP) sambil diaduk hingga berbentuk pasta, NMP berfungsi sebagai *solvent*. Perbandingan massa NMP dan campuran adalah 1:10. Pasta yang terbentuk kemudian dicetak dan selanjutnya dikeringkan di dalam oven dengan temperature 60°C selama 2 jam. Selanjutnya pasta di deposisikan pada *nickel foam*.

3.3.3. Karakterisasi Partikel *Graphene-like*

Partikel *graphene-like* yang dihasilkan dari penelitian ini perlu dikarakterisasi untuk mengetahui perubahan karakteristik dan performa dari partikel yang telah diberikan perlakuan. Adapun beberapa karakterisasi yang dilakukan antara lain : *X-Ray Diffraction* (XRD; PANalytical, X'Pert Pro, The Netherlands), *Raman Spectroscopy* (Olympus, XploraPlus), *Fourier Transform Infrared spectroscopy* (FTIR; Shimadzu IRTracer-100, Japan), *Surface Area Analyzer* (SAA, Quantachrom type NOVA 1200e), *Spectroscopy UV-Vis* (Genesys 10uV), *Electrochemical Behaviour Analyzer* (Methrom, Autolab PGSTAT), dan *Electrochemical Performance Battery Analyzer* ().

Berikut beberapa uraian tentang karakterisasi yang akan dilakukan :

- a. Analisa Kristalinitas dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan Raman Spektroskopi

Karakterisasi kristal murni dilakukan dengan menggunakan analisis XRD untuk mengidentifikasi produk. Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas

sinar-X dijatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal tersebut akan membebaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai puncak difraksi. Semakin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, maka semakin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya. Setiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Kemudian, pola difraksi yang berupa posisi dan intensitas relatif puncak difraksi dibandingkan dengan pola difraksi standar dari setiap partikel yang berasal dari *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) untuk mengetahui apakah bentuk material berupa amorf atau kristal.

Untuk partikel *graphene-like* yang berbentuk amorf, puncak XRD tampak landai. Sebaliknya bila puncak XRD cukup tajam, maka partikel tersebut berbentuk kristal. Dan bila pola difraksi yang terbentuk memiliki kemiripan dengan pola difraksi standar *graphene-like*, maka dapat dipastikan material itu berupa *graphene-like*.

Raman spektroskopi adalah teknik spektroskopi yang digunakan untuk mengamati mode vibrasional, rotasional, dan mode frekuensi-rendah lainnya dalam suatu sistem.

b. Analisa Gugus Fungsi

Untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam partikel *graphene-like* ini dapat dilakukan dengan menggunakan analisa *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*. Analisa ini memanfaatkan penyerapan panjang gelombang cahaya *infrared* untuk mengidentifikasi gugus fungsi pada suatu senyawa organik. Analisa dilakukan pada panjang gelombang $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ [31].

c. Analisa Luas Permukaan, Volume Pori, dan Diameter Pori

Karakteristik fisik luas permukaan, volume pori dan diameter pori dari partikel *graphene-like* dapat diketahui melalui analisa adsorpsi-desorpsi isothermis nitrogen pada titik didih nitrogen (77 K) menggunakan *surface area analyzer* Quantachrom type NOVA 1200e. Perhitungan luas area spesifik dilakukan dengan metode BET (Brunauer-Emmet-Teller). Perhitungan distribusi ukuran pori dilakukan menggunakan metode BJH (Barret-Joyner-Halenda). BET digunakan

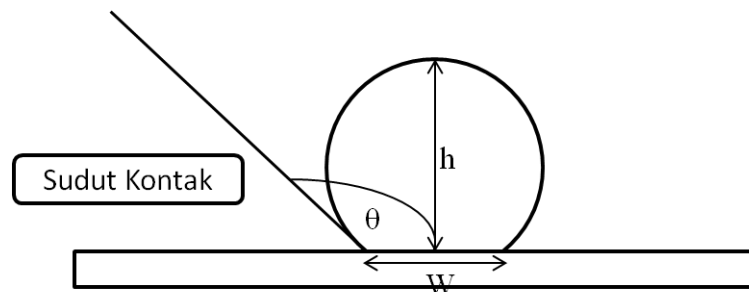
untuk karakterisasi permukaan suatu material yang meliputi *surface area* (SA, m²/g), diameter pori (D, nm) dan volume pori (V_{pr}, cc/g). Teori BET menjelaskan bahwa adsorpsi terjadi di atas lapisan adsorbat monolayer.

d. Morfologi Partikel

Untuk mengamati morfologi dari partikel *graphene-like* secara visual dapat dianalisa dengan *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. Scanning electron microscope (SEM) adalah suatu jenis dari mikroskop elektron yang mampu menciptakan berbagai gambaran-gambaran dengan cara memfokuskan suatu berkas cahaya energi tinggi dari elektron-elektron ke permukaan dari suatu sampel dan mendeteksi isyarat-isyarat dari interaksi elektron-elektron dengan permukaan sampel.

e. Uji Hidrofobisitas

Analisa ini digunakan untuk mengetahui sifat hidrofob dari partikel. Analisa ini dapat dilakukan dengan dua metode. Metode yang digunakan adalah dengan cara meneteskan air pada permukaan partikel, kemudian mengamati *droplet* air pada permukaan aerogel dan mengukur berapa besar sudut kontak antara *droplet* dengan permukaan sampel [27].



Gambar 3. 4 Ilustrasi Pengukuran Sudut Kontak antara Permukaan Plat dan Droplet Air

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{2h}{W}$$

keterangan :

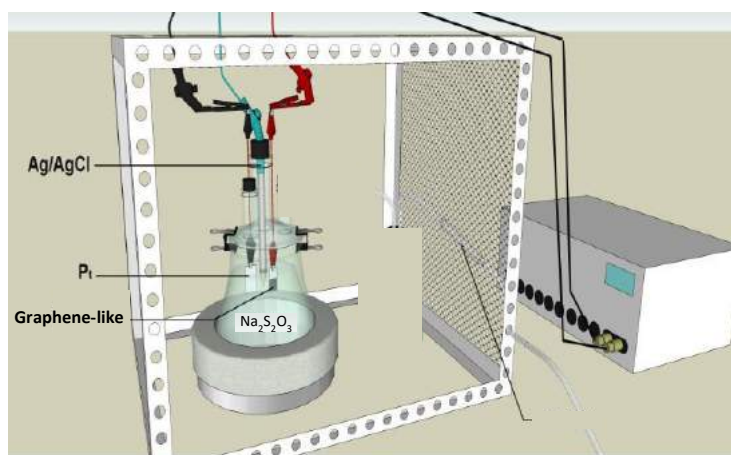
W = Panjang dari dasar droplet air

h = tinggi dari droplet air [30]

f. Uji Performansi

Karakterisasi performansi elektrokimia dilakukan dengan menggunakan metode *cyclic voltammetry*, *linear sweep voltammetry*, dan *battery analyzer*.

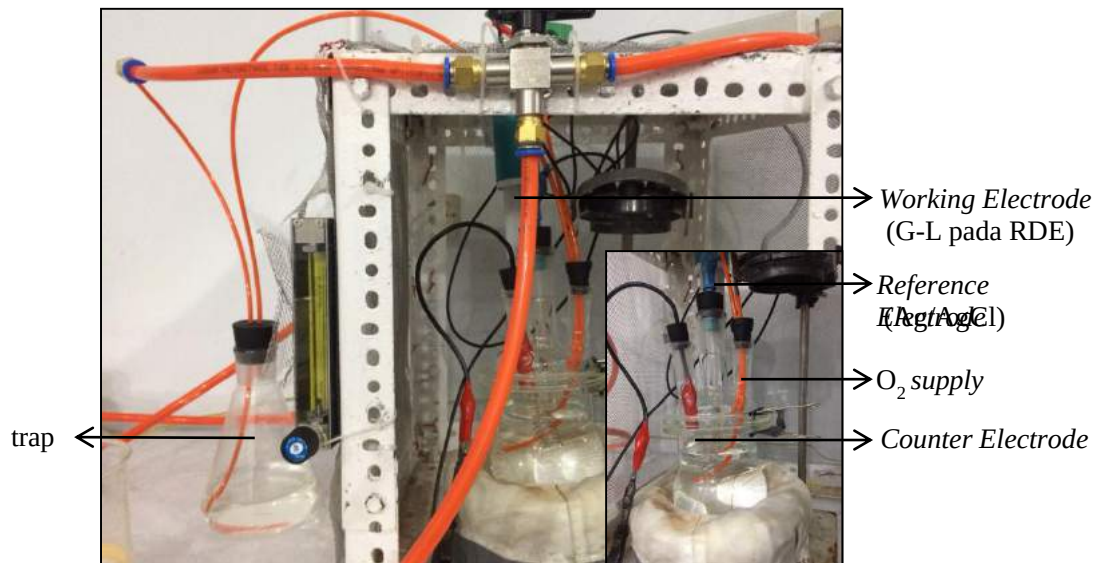
Untuk analisa *cyclic voltammetry*, *linear sweep voltammetry*, dan polarisasi linear menggunakan auto lab PGSTAT. Rangkaian yang digunakan adalah dengan menggunakan system tiga elektroda dengan prinsip half-cell reaction, yaitu elektroda Ag/AgCl sebagai *reference electrode*, platina sebagai *counter electrode*, dan sampel *graphene-like* yang dilapiskan pada *nickel foam* sebagai *working electrode*. Sedangkan rangkaian kedua yang digunakan *working electrode* partikel *graphene-like* di deposisikan pada alat *Rotating Disc Electrode*. Pada metode analisa yang pertama menggunakan larutan elektrolit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1M, metode ini bertujuan untuk mengetahui performansi elektrokimia dari partikel dari sisi kapasitansi, pada metode pertama tegangan diatur dalam rentang -1 sampai 0 V dengan *scan rate* 10-100 mV/s. Hasil pengujian ini berupa kurva CV menunjukkan luasan yang menunjukkan kapasintasi partikel untuk menyimpan elektron. Berikut adalah skema untuk pengujian dengan rangkaian metode pertama :



Gambar 3. 5 Skema Pengujian Kapasitansi Partikel

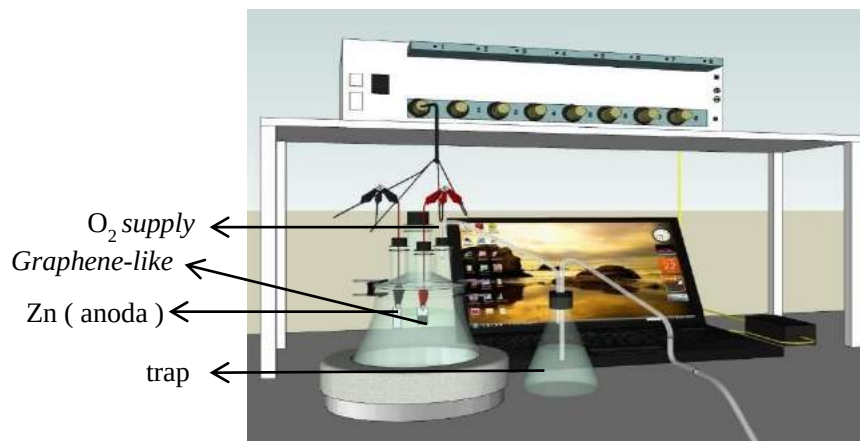
Sedangkan untuk metode yang kedua menggunakan larutan elektrolit KOH 0,6 M yang bertujuan untuk mengetahui performansi partikel sebagai elektrokatalis katoda pada *metal-air battery*. Pada metode kedua tegangan diatur dalam rentang -1 sampai 1 V dengan *scan rate* 50 mV/s. Hasil pengujian ini berupa kurva CV yang menunjukkan peak reaksi pada daerah katodik ataupun anodik.

Adanya *peak* di daerah katodik menunjukkan adanya reaksi yang terjadi. Berikut adalah skema untuk pengujian dengan rangkaian metode kedua :



Gambar 3. 6 Skema Pengujian Performansi Elektrokatalis

Skema Pengujian Performa sebagai Elektrokatalis pada Katoda *Metal-Air Battery* Battery Analyzer merupakan proses piranti analisis peforma baterai dari material yang digunakan dengan metode reaksi satu cell. Analisis baterai ini dilakukan dengan cara menghubungkan sampel yang telah dideposisikan pada nickel foam pada battery analyzer dengan 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 sebagai katoda dan logam Zn sebagai anoda yang di supply oksigen terus-menerus seperti ditunjukkan pada Gambar 3.5. Penggunaan logam Zn karena berpotensi hemat biaya, densitas energi cukup tinggi, penyimpanan bahan bakar yang mudah, dan tidak mudah terbakar.



Gambar 3. 7 Gambar Rangkaian *Battery Analyzer*

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

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

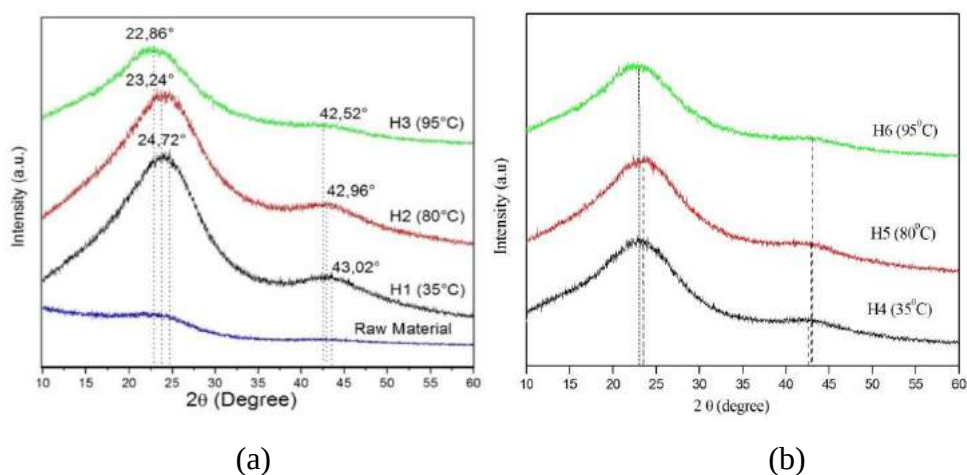
Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan teknik sintesa *graphene-like* berbasis arang tempurung kelapa serta mengembangkan aplikasinya sebagai elektroda pada *metal-air battery*. Bahan baku yang digunakan adalah arang tempurung kelapa komersial. Dalam pelaksanaan, metodologi penelitian ini secara umum terbagi menjadi tiga tahapan utama, yakni proses Hummer termodifikasi, proses kalsinasi, dan proses reduksi. Proses Hummer dimodifikasi dengan melakukan pemanasan untuk meningkatkan reaksi oksidasi. Proses kalsinasi I menggunakan bantuan aktivator KOH dalam fase padat yang dihancurkan dan dicampur dengan *graphene-like* kemudian dilakukan kalsinasi pada temperatur 400 °C selama 1 jam dilanjutkan 800 °C selama 3 jam pada campuran *graphene-like* dan aktivator. Hasil partikel dikarakterisasi untuk mengetahui struktur kristal partikel *graphene-like* yang terbentuk analisa *X-ray diffraction*, untuk mengetahui luas permukaan, volume pori, dan diameter pori menggunakan analisa adsorpsi/desorpsi nitrogen, gugus fungsi menggunakan analisa *Fourier Transform Infra-Red*, untuk mengetahui kapasitansi spesifik menggunakan analisa *cyclic voltammetry*, dan untuk mengetahui absorbansi partikel menggunakan analisa spektrofometri UV-VIS.

4.1 Karakterisasi Partikel

4.1.1 Kristalinitas Partikel dengan Analisa *X-Ray Diffraction* dan Raman Spektroskopi

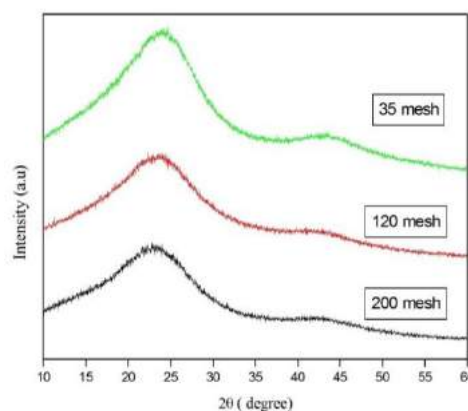
Kristalinitas partikel *graphene-like* ditentukan melalui hasil analisa *X-Ray Diffraction* (XRD). Grafik pada gambar 4.1 merupakan hasil analisa XRD yang menunjukkan pola difraksi sinar X pada ketiga sampel *graphene-like* H1, H2, dan H3. Pada sampel tersebut bahan baku yang digunakan material arang tempurung kelapa dengan ukuran 35 mesh. Pada sampel H1, H2, dan H3, *graphene-like* disintesa dengan menggunakan metode Hummer dengan variasi temperatur pemanasan masing-masing 35°C, 80°C, dan 95°C dengan tanpa proses kalsinasi.

Pada analisa XRD, sinar X yang diarahkan ke material akan terdifraksi jika material memiliki bidang kristal. Besarnya sudut bias antara sinar X yang menuju bidang kristal material dengan sinar yang terdifraksi dari bidang kristal material akan ditangkap oleh detektor dan diterjemahkan ke dalam puncak pola difraksi. Jika suatu material tidak memiliki bidang kristal atau amorf, maka tidak akan terbentuk puncak pada pola difraksi sinar X seperti pada sampel arang tempurung kelapa. Hasil analisa XRD pada sampel arang tempurung kelapa hanya menunjukkan puncak pola difraksi pada sudut 2θ $5,29^\circ$. Meskipun pada grafik XRD yang dihasilkan terlihat seperti terdapat puncak, namun pola difraksi tersebut adalah pola yang dapat terbentuk karena dua kemungkinan, yaitu karena terdapat noise pada saat proses analisa berlangsung ataupun karena kristalinitas dari sampel. Noise pada analisa XRD dapat disebabkan karena gangguan pada perangkat analisa. Pada material yang tidak memiliki bidang kristal (amorf), pola pada grafik akan terlihat seperti puncak yang lebar pada posisi 2θ tertentu dan tidak memiliki intensitas puncak yang tinggi. Berdasarkan gambar 4.1 hasil analisa XRD menunjukkan bahwa bahan baku arang tempurung kelapa terlihat pada daerah sudut 2θ $22,5^\circ$ seperti terdapat puncak namun puncak yang ditunjukkan landai dan lebar. Berdasarkan JCPDS no. 48-1206 puncak ini mendekati puncak dengan posisi sudut 2θ $22,73^\circ$ yang menunjukkan adanya kandungan C70 dengan sistem kristal karbon berikatan secara heksagonal pada bahan baku yang digunakan.



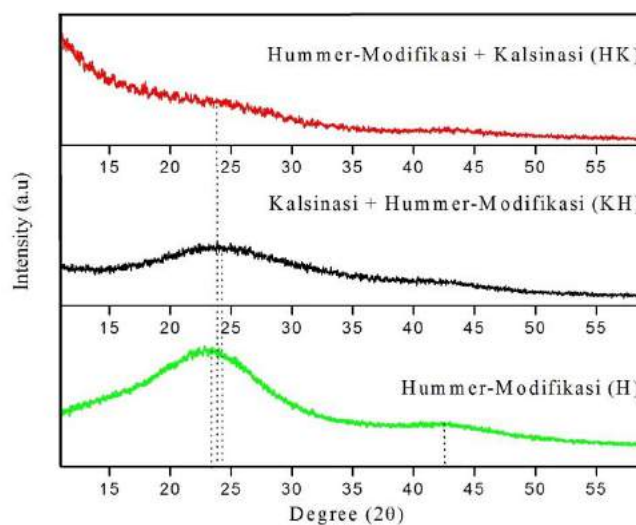
Gambar 4. 1 Hasil analisa *X-Ray Diffraction* Arang Tempurung Kelapa 35 mesh dan 200 mesh Hasil Proses Hummer Modifikasi.

Pada sampel H1, hasil analisa XRD menunjukkan adanya puncak pola difraksi pada sudut 2θ $24,72^\circ$ dan $42,52^\circ$. Pola difraksi pada puncak ini mendekati pola difraksi *graphene-like*. Referensi [32] menunjukkan pola difraksi *graphene-like* terjadi pada sudut 2θ 25° namun puncak yang lebih landai pada sudut 2θ $43,5^\circ$ menunjukkan masih adanya material karbon yang berikatan non-heksagonal. Pada sampel H2, hasil analisa XRD menunjukkan adanya puncak pola difraksi pada sudut 2θ $23,24^\circ$ dan $42,96^\circ$ hampir sama dengan pola difraksi yang dihasilkan pada sampel H1. Sedangkan pada sampel H3, terdapat sedikit pergeseran pada puncak difraksi yang dihasilkan yaitu puncak difraksi ditunjukkan pada sudut 2θ $22,86^\circ$. Selain itu, pada sampel H3 terjadi penurunan intensitas puncak difraksi pada sudut 2θ $42,52^\circ$. Pergeseran pola difraksi yang terjadi disebabkan oleh adanya perbedaan derajat oksidasi yang terjadi selama proses sintesa, sebagian material arang mengalami laju oksidasi yang tinggi sehingga akan muncul gugus fungsional oksigen dan air pada interlayer. Bagian yang teroksidasi dengan derajat rendah akan terbentuk *few layer graphene* (FLG) pada 2θ 26, sedangkan bagian yang derajat oksidasinya lebih tinggi terbentuk *single layer graphene* (SLG) pada 2θ 23-24. Oleh sebab itu, dapat diketahui bahwa kenaikan temperatur pemanasan dapat mempengaruhi kristanilitas partikel *graphene-like* yang dihasilkan yang disebabkan oleh perbedaan laju oksidasi. Semakin tinggi temperatur pemanasan yang dilakukan laju oksidasi yang terjadi akan semakin tinggi sehingga lebih banyak *single layer graphene* yang terbentuk [32].



Gambar 4. 2 Hasil analisa X-Ray Diffraction Partikel *Graphene-like* dengan Pemanasan 35°C .

Pada sampel, hasil analisa XRD menunjukkan adanya puncak pola difraksi pada sudut 2θ $24,72^\circ$ dan 43° . Sedangkan pada sampel H4, terdapat sedikit pergeseran pada puncak difraksi yang dihasilkan yaitu puncak difraksi ditunjukkan pada sudut 2θ 23° . Selain itu, pada sampel H1 terjadi penurunan intensitas puncak difraksi pada sudut 2θ 43° . Pergeseran pola difraksi yang terjadi disebabkan oleh adanya perbedaan derajat oksidasi yang terjadi selama proses sintesa. Berdasarkan hasil analisa yang didapatkan diketahui apabila dengan semakin kecil ukuran bahan baku yang digunakan laju oksidasi yang terjadi akan semakin tinggi sehingga lebih banyak *single layer graphene* yang terbentuk.

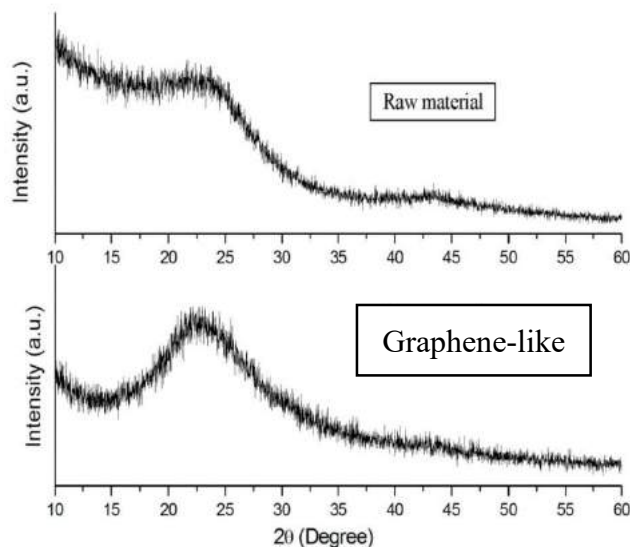


Gambar 4. 3 Hasil analisa *X-Ray Diffraction* Partikel dengan Proses Hummer Modifikasi disertai Kalsinasi dan Tanpa Kalsinasi

Beberapa puncak pola difraksi pada sudut-sudut 2θ tersebut jika dibandingkan dengan H (Hummer-Modifikasi 80°C , 120mesh) merupakan puncak yang hampir sama posisinya. Namun kristalinitas partikel yang dihasilkan sangatlah menurun. Pada KH, diketahui apabila kristalinitas juga sangat menurun namun masih ditemukan peak muncul pada 2θ 25° . Hasil analisa XRD sampel HK menunjukkan bahwa sampel memiliki puncak pola difraksi pada sudut 2θ $23,3^\circ$ dan $42,7^\circ$. Puncak-puncak tersebut tidak terlihat pada difraktogram sampel HK sebab intensitas pola difraksi pada sudut 2θ $<10^\circ$ sangat tinggi karena partikel bersifat sangat *porous*, sehingga puncak-puncak pola difraksi yang terbentuk dengan intensitas tidak terlalu tinggi menjadi tidak terlihat. Intensitas pola difraksi yang tinggi menunjukkan bidang pantul sejajar dari material yang banyak.

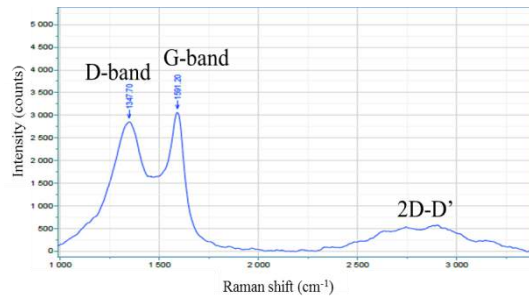
Hasil analisa XRD yang telah dipaparkan di atas menunjukkan bahwa reaksi antara partikel *graphene-like* dengan aktivator telah mengakibatkan perubahan struktur ikatan karbon sehingga mempengaruhi kristalinitasnya, selain bahwa reaksi tersebut juga mengakibatkan pembentukan pori-pori pada karbon yang akan dijelaskan pada sub bab berikutnya. Perubahan struktur kristal ini dapat mengubah sifat konduktivitas material.

Perubahan struktur ikatan karbon dapat terjadi karena adanya mekanisme proses interkalasi atau pemasukan ion potassium yang menyebabkan perubahan ikatan pada partikel *graphene-like*. Proses aktivasi yang melibatkan peran aktivator dan kondisi temperatur tinggi menyebabkan perubahan struktur ikatan senyawa aromatik karbon dan pemecahan sebagian ikatan rangkap antar atom karbon menjadi ikatan tunggal. Selain itu juga terjadi perubahan rantai siklik pentagonal menjadi rantai siklik heksagonal. Senyawa pengikat non hidrokarbon pada partikel *graphene-like* juga diganti dengan senyawa pengikat dari hidrokarbon seperti COOH.

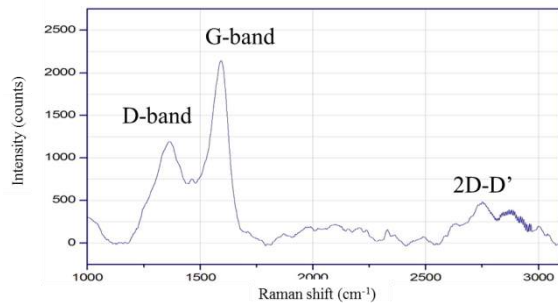


Gambar 4. 4 Hasil analisa *X-Ray Diffraction* Partikel dengan Proses Hummer Modifikasi disertai Reduksi Menggunakan Asam Sitrat

Berdasarkan hasil analisa XRD yang didapatkan, proses reduksi yang dilakukan dapat meningkatkan kristalinitas partikel. Hasil analisa XRD menunjukkan bahwa sampel memiliki puncak pola difraksi pada sudut 2θ $23,3^\circ$.



(a)



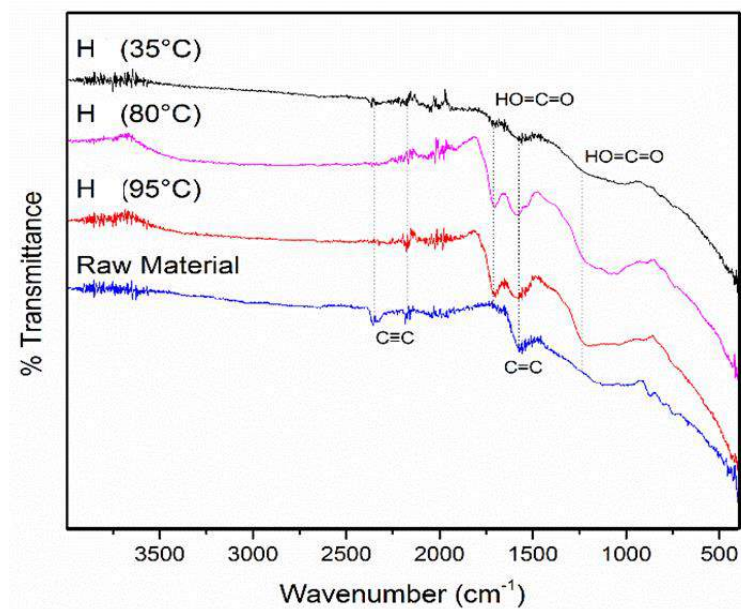
(b)

Gambar 4. 5 Hasil analisa *Raman Spectroscopy* Partikel dengan Proses Hummer Modifikasi disertai Kalsinasi (a) Hummer dengan Kalsinasi (HK) dan (b) Hummer disertai Kalsinasi dan Reduksi (KHR)

Terbentuknya *graphene-like* juga dikonfirmasi oleh *Raman spectroscopy* yang ditunjukkan oleh Gambar 4.5. Terdapat tiga *peak* utama pada analisa raman yang menentukan kristalinitas pada partikel *graphene-like*, yaitu *peak* yang terletak pada 1362 cm^{-1} (*D-band*), 1569 cm^{-1} (*G-band*), dan 2743 cm^{-1} (*2D-band*) [33]. *D-band* merupakan *band* yang tidak teratur yang berasal dari cacat struktural, efek tepi, dan ikatan karbon sp^2 yang menggantung yang merusak simetri yang menunjukkan level *defect*. Sedangkan *G-band* berkaitan dengan gerakan peregangan bidang antara atom karbon sp^2 dan *Broad peak* pada *2D-band* menunjukkan jumlah layer *graphene-like* yang terbentuk [34]. Posisi *peak* D dan G ditentukan melalui *Lorentzian fit*. Dari hasil *fitting* didapatkan posisi *peak* *D-band* dan *G-band* pada kedua partikel berkisar pada $1359,21\text{ cm}^{-1}$ dan $1557,49\text{ cm}^{-1}$ serta *broad peak* 2D muncul pada panjang gelombang 2749 cm^{-1} . Didapatkan rasio intensitas *D-band* dan *G-band* (I_D/I_G) *graphene-like* sebesar (a) 0,96 dan (b) 0,56. Rasio I_D/I_G yang rendah menunjukkan semakin rendah *defect* [35]. Adanya *defect* berpengaruh pada properti yang dimiliki *graphene* [36]. Berdasarkan literature partikel *graphene-like* memiliki nilai rasio I_D/I_G berkisar pada 0,3-0,9 bergantung pada tingkat *defectnya*[33]. Berdasarkan *Broad peak* pada *2D-band* menunjukkan bahwa *graphene-like* yang terbentuk memiliki lebih dari satu *layer* [37].

4.1.2 Gugus Fungsi Partikel *Graphene-like*

Karakterisasi FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*) dilakukan untuk mengetahui jenis ikatan gugus fungsi dalam suatu senyawa. FTIR merupakan salah satu alat spektroskopi yang menggunakan metode transformasi *fourier* untuk mengukur resapan spektrum inframerah yang dipancarkan dari sumber menuju material uji pada berbagai bilangan gelombang. Keluaran yang diperoleh dari spektroskopi FTIR ini yaitu berupa grafik pola puncak-puncak dari interaksi setiap molekul dalam material uji yang menyerap energi dari spektrum inframerah yang ditunjukkan dengan grafik hubungan prosentase transmisi (%T) terhadap bilangan gelombang (cm^{-1}). Masing-masing atom molekul yang saling berikatan memiliki nilai resapan energi spektrum inframerah masing-masing.

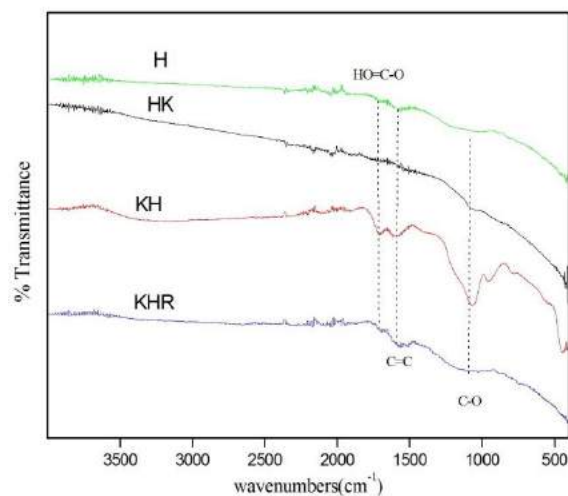


Gambar 4. 6 Spektra FTIR Pengaruh Suhu Pemanasan

Berdasarkan grafik FTIR dapat terlihat bahwa terdapat beberapa perbedaan intensitas puncak yang muncul di setiap partikel *graphene-like* dengan perlakuan perbedaan Temperatur pemanasan. Pada raw material ditemukan 3 puncak utama yang muncul yaitu pada wavenumber 2120 cm^{-1} dan 2260 cm^{-1} terindikasi sebagai gugus fungsi $\text{C}\equiv\text{C}$, serta pada $\text{C}=\text{C}$ aromatic stretching terindikasi pada 1615 cm^{-1} .

Pada sampel dengan pemanasan 35°C terjadi reduksi pada absorpsi gugus $\text{C}\equiv\text{C}$, hal ini mengindikasikan bahwa proses oksidasi yang terjadi telah berhasil memecah rangkaian ikatan pada ikatan rangkap 3 dari karbon yang terkandung

pada arang. *Carboxyl stretching* C=O dari gugus fungsi COOH terabsorb pada 1700 cm^{-1} . Pada sampel dengan pemanasan 95°C terjadi reduksi pada absorpsi gugus C $\equiv$ C, hal ini mengindikasikan bahwa proses oksidasi yang terjadi telah berhasil memecah rangkaian ikatan pada ikatan rangkap 3 dari karbon yang terkandung pada arang. *Carboxyl stretching* C=O dari gugus fungsi COOH terabsorb pada 1700 dan 1240 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan adanya reaksi ikatan rangkap pada bagian ujung ikatan pada molekul teroksidasi oleh MnO_4^- , H_2SO_4 , serta H_2O membentuk 2 asam karboksilat pada ujung ikatan [32]. Pada sampel dengan pemanasan 95°C absorpsi yang menunjukkan COOH lebih kuat apabila dibandingkan dengan pemanasan 35°C hal ini mengindikasikan bahwa reaksi oksidasi yang terjadi lebih kuat. Hal ini selaras dengan pola *X-ray diffraction* yang telah dijelaskan pada sub bab sebelumnya yang menunjukkan semakin tinggi temperatur pemanasan yang dilakukan maka laju oksidasi yang terjadi akan semakin tinggi.

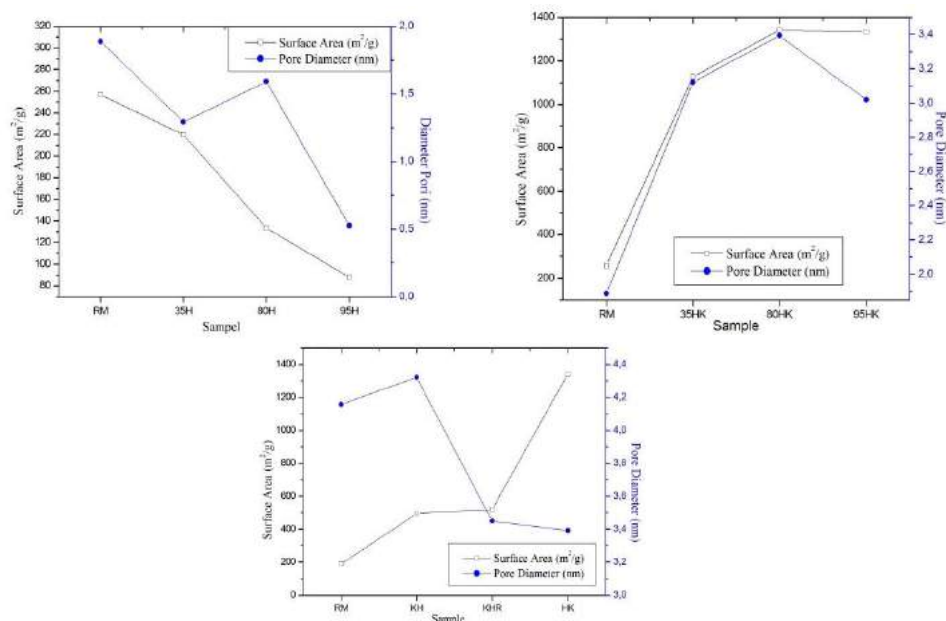


Gambar 4. 7 Spektra FTIR Pengaruh Kalsinasi terhadap Gugus Fungsi Partikel Berdasarkan gambar 4.6 Diketahui apabila pada ketiga sampel terjadi reduksi pada absorpsi gugus C $\equiv$ C, hal ini mengindikasikan bahwa proses oksidasi yang terjadi telah berhasil memecah rangkaian ikatan pada ikatan rangkap 3 dari karbon yang terkandung pada arang. Pada sampel dengan proses kalsinasi di akhir ditemukan bahwa terjadi reduksi gugus COOH sehingga pada proses kalsinasi dengan bantuan aktivator KOH dapat dikatakan memiliki peran sebagai agen reduksi[32]. Pada sampel dengan perlakuan kalsinasi di awal didapatkan intensitas peak yang sangat tajam pada panjang gelombang $1049/\text{cm}$ yang menunjukkan

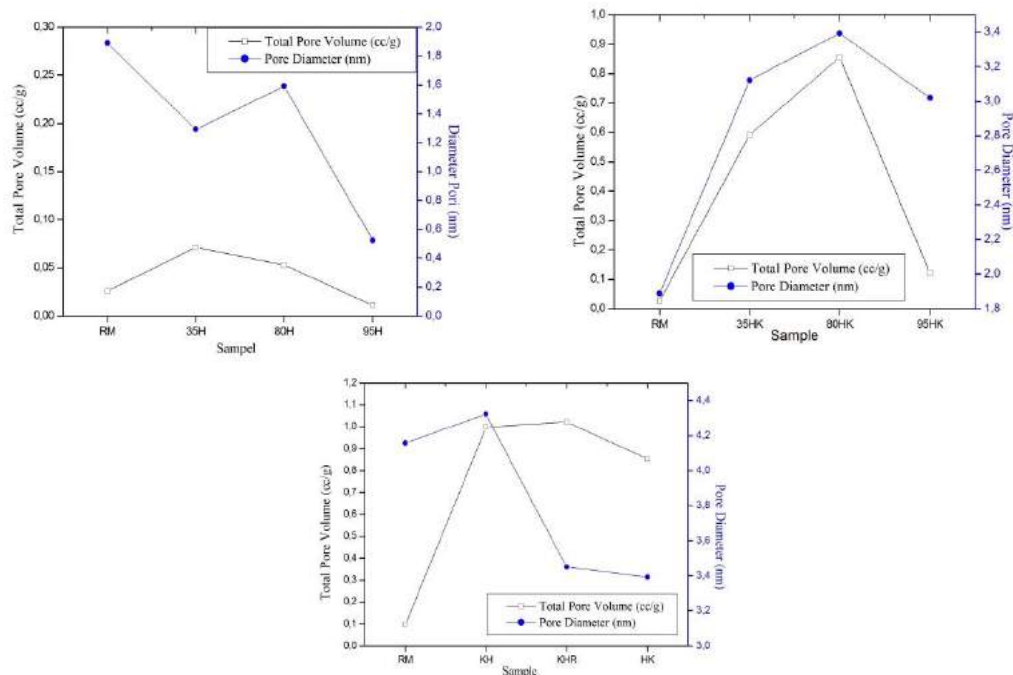
adanya gugus C-O pada sampel dan masih terdapat gugus COOH yang muncul karena terjadinya oksidasi pada proses Hummer Modifikasi. Sedangkan proses kalsinasi dengan bantuan asam sitrat didapatkan juga reduksi pada gugus COOH dan terdapat peak kecil pada panjang gelombang 2890/cm yang menunjukkan difraksi gugus C-H dan fibrasi gugus C-N pada panjang gelombang 830/cm.

4.1.3 Luas Permukaan, Diameter Pori dan Total Volume Pori Partikel *Graphene-like*

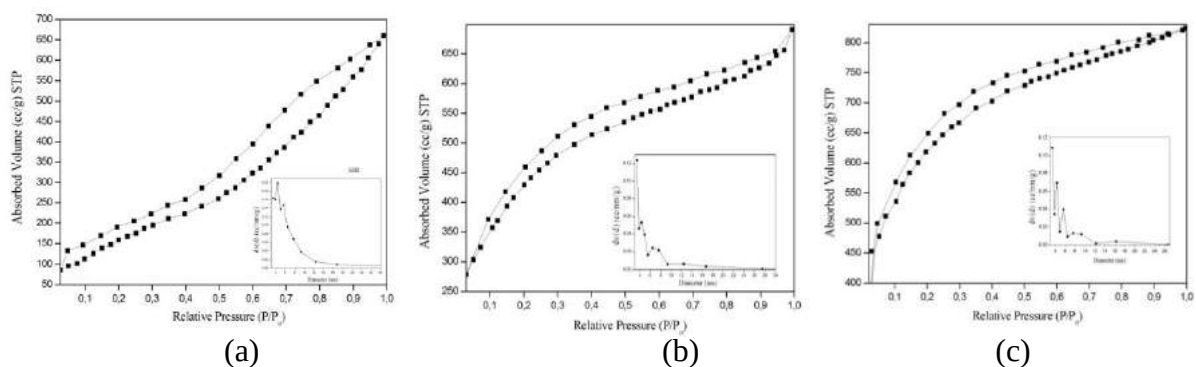
Luas permukaan dan pori hasil partikel *graphene-like* diketahui menggunakan karakterisasi adsorpsi/desorpsi nitrogen. Luas permukaan spesifik dihitung menggunakan metode BET (*Brunauer-Emmet-Teller*), sedangkan distribusi ukuran pori dihitung menggunakan metode BJH (*Barret-Joyner-Halenda*). Karakteristik luas permukaan dan pori partikel *graphene-like* dapat dilihat pada tabel 4.1. Hasil analisis menunjukkan partikel *graphene-like* memiliki luas permukaan spesifik yang dipengaruhi oleh temperatur pemanasan. Pada tabel tersebut, dapat dilihat bahwa luas permukaan partikel *graphene-like* mengalami peningkatan dengan pemanasan 35°C dari 256,708 m²/g menjadi 220,939 m²/g dan dengan Temperatur pemasanasan 95°C luas permukaan menjadi 89,323 m²/g. Luas permukaan partikel *graphene-like* menurun dibandingkan dengan bahan baku arang tempurung kelapa.



Gambar 4. 8 Pengaruh Hummer Modifikasi disertai Kalsinasi terhadap Luas Permukaan dan Diameter Pori Partikel *Graphene-Like*



Gambar 4. 9 Pengaruh Hummer Modifikasi disertai Kalsinasi terhadap Diameter Pori dan Total Volume Pori *Graphene-Like*

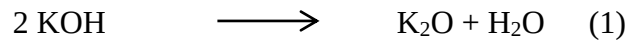


Gambar 4. 10 Adsorpsi-Desorpsi Isotermis N_2 dan Distribusi Pori Partikel *Graphene-like* (a) KH, (b) HK, dan (c) KHR

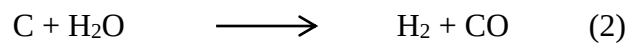
Pada partikel *graphene-like* HK ini, partikel *graphene-like* yang telah melalui proses Hummer dengan Temperatur pemanasan 35°C dilakukan kalsinasi pada Temperatur 400°C selama 1 jam dan Temperatur 800°C selama 3 jam dengan bantuan aktivator KOH dengan perbandingan *graphene-like* : KOH adalah 1:4. Proses kalsinasi ini bertujuan untuk menyempurnakan proses reduksi *few layer graphene* menjadi *single layer graphene*. Berdasarkan hasil yang didapatkan, diketahui pada gambar 4.8 bahwa proses kalsinasi dapat mempengaruhi luas permukaan partikel secara signifikan hingga $1341,12 \text{ m}^2/\text{g}$. Hal ini disebabkan oleh proses kimia yang terjadi selama proses kalsinasi.

Logam hidroksida merupakan jenis aktivator yang cukup sering digunakan untuk proses aktivasi karbon melalui metode kimiawi. Berikut adalah reaksi antara KOH dengan permukaan *graphene-like* pada saat proses kalsinasi berlangsung :

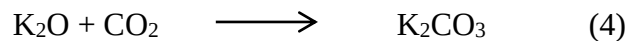
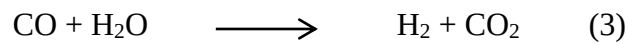
Pada Temperatur 400°C, KOH terdehidrasi sehingga berubah menjadi K₂O. Reaksi yang terjadi yaitu :



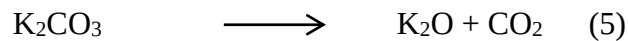
Selanjutnya karbon bereaksi dengan H₂O menghasilkan gas H₂. Reaksi yang terjadi yaitu:



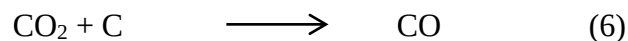
Selanjutnya akan terbentuk K₂CO₃ dari mekanisme reaksi berikut:



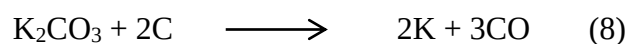
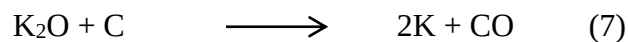
K₂CO₃ terbentuk pada Temperatur 400°C. Pada Temperatur 600°C, semua KOH habis bereaksi. K₂CO₃ yang terbentuk pada reaksi (4) secara signifikan terdekomposisi menjadi CO₂ dan K₂O pada Temperatur lebih dari 700°C, dan semua K₂CO₃ hilang pada Temperatur 800 °C. Reaksi dekomposisi K₂CO₃ yaitu:



CO₂ yang terbentuk selanjutnya direduksi oleh karbon membentuk CO pada Temperatur tinggi dengan reaksi:



Senyawa yang terdiri dari K (K₂O dan K₂CO₃) juga bisa direduksi oleh karbon membentuk K pada Temperatur lebih dari 700°C dengan reaksi :

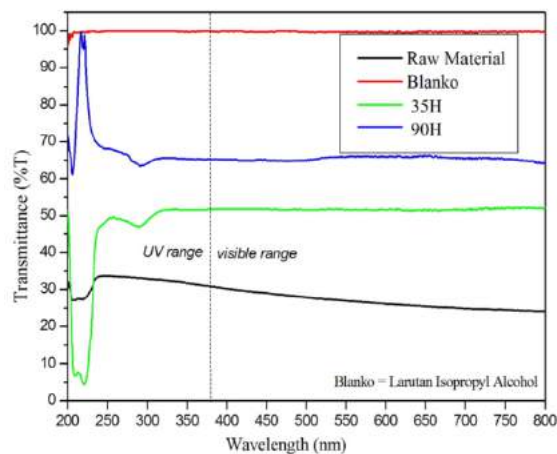


Reaksi (7) dan (8) menjelaskan terjadinya aktivasi kimia oleh berbagai senyawa potassium yang menyebabkan terbentuknya pori pori baru yang lebih banyak pada karbon serta memperbesar pori yang sudah terbentuk sebelumnya. Gas yang terbentuk selama reaksi aktivasi akan terbawa oleh aliran gas N₂ sehingga reaksi dapat terus berlangsung di permukaan karbon. Pembentukan H₂O pada reaksi (1) dan pembentukan CO₂ pada reaksi (3) dan (5) memberikan kontribusi pada pembentukan pori baru melalui proses gasifikasi karbon. Hal ini juga dapat

diketahui dari *total pore volume* yang didapatkan dari hasil analisa BJH. Dengan proses kalsinasi ini mengakibatkan partikel *graphene-like* memiliki luar permukaan yang naik cukup signifikan, Hal ini karena pada dengan penambahan pemanasan yang cukup tinggi akan mengakibatkan partikel akan bertumbukan dan ukuran partikel akan mengecil sehingga luas permukaannya semakin besar. Pembentukan pori-pori baru juga dikonfirmasi dari gambar 4.8, didapatkan hasil bahwa diameter rata-rata pori menurun, namun terjadi kenaikan pada total volume pori sehingga hal ini mendukung reaksi bahwa terbentuk pori-pori yang baru selama proses kalsinasi. Gambar 4.10 merupakan grafik adsorpsi desorpsi isoterms N_2 dan distribusi pori partikel *graphene-like*. Kurva isoterms yang dihasilkan mengikuti pola tipe IV dengan *hysteresis loop* pada tipe H3 range 0,02 – 0,99 P/P_0 yang menunjukkan terbentuknya mesopori. Hal ini didukung hasil dari ukuran diameter pori yang diperoleh bahwasanya ukuran porinya adalah mesopori dalam rentang 2-50 nm. Berdasarkan aplikasi yang diinginkan, pori yang dibutuhkan pada reaksi reduksi oksigen adalah berukuran mesopori, hal ini bertujuan untuk mempermudah molekul O_2 untuk berdifusi melalui pori-pori dari partikel *graphene-like* [38].

4.1.4 Absorbansi dan Morfologi Partikel Graphene-Like

Analisis kualitatif absorbansi dapat dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Spektrum serapan ultra violet dan cahaya tampak merupakan cara tunggal yang paling bermanfaat untuk mengidentifikasi transparansi dari partikel *graphene-like*. Spektrofotometer UV-Vis adalah perangkat analisa yang memakai sumber radiasi elektromagnetik ultraviolet (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm) dengan memakai instrumen spektrofotometer. Pada analisa absorbansi ini ruang lingkup spektroskopi serapan diperluas dengan perbandingan warna akhir reaksi. Perbedaan ini dapat diamati pada daerah *visible*, terpisah dari senyawa lain yang memiliki serapan di daerah UV.



Gambar 4. 11 Hasil Analisa Absorbansi Partikel *Graphene-Like* Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis

Berdasarkan Gambar 4.11 Diketahui apabila nilai dari %transmittance meningkat seiring dengan kenaikan Temperatur pemanasan. Hal ini menunjukkan terjadinya pengurangan ketebalan yang menunjukkan terjadinya pengelupasan bahan material menjadi partikel *graphene-like*. Hal ini ditunjukkan dengan adanya perbedaan warna larutan pada proses sintesa. Pada awal proses, ketika dilakukan penambahan larutan H_2SO_4 dan $NaNO_3$ larutan berwarna hitam pekat yang menandakan tingkat tranpargansi partikel masih rendah, selanjutn ketika penambahan $KMnO_4$ larutan berwarna hijau kehitaman. Perbedaan terjadi ketika dilakukan penambahan H_2O secara perlahan, pada saat dilakukan larutan berubah warna menjadi hitam kecoklatan dan menghasilkan asap berwarna ungu yang mengindikasikan terbentuknya gas NO_3 dan terjadinya pengelupasan pada tumpukan partikel. Warna hitam kecoklatan ini bertahan hingga akhir reaksi dan bertambah terang seiring dengan Temperatur pemanasan yang semakin tinggi seperti yang ditunjukkan pada gambar 4.12.

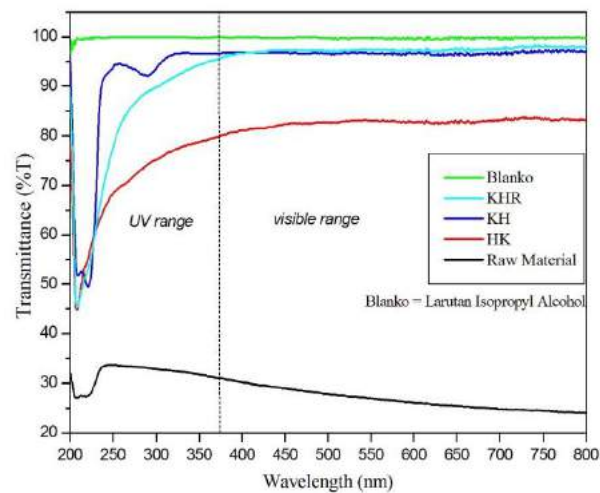


(a)



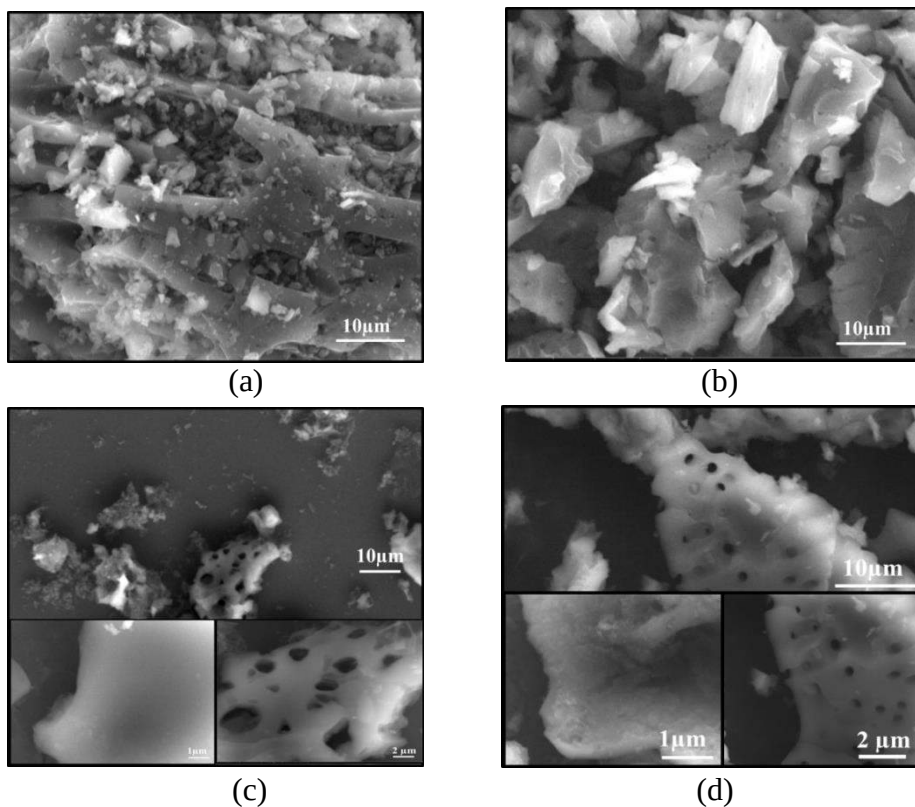
(b)

Gambar 4. 12 Larutan Akhir Proses Sintesa Metode Hummer-Modifikasi *Graphene-Like* Pada Temperatur Pemanasan (a) $35^{\circ}C$ dan (b) $95^{\circ}C$



Gambar 4. 13 Hasil Analisa Absorbansi Partikel *Graphene-Like* Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis

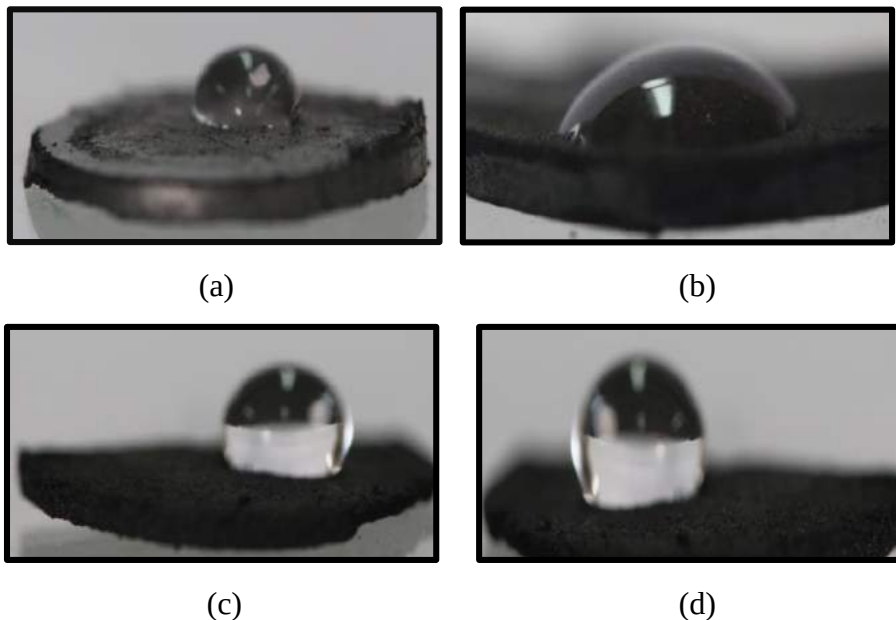
Berdasarkan gambar 4.13 diketahui apabila proses kalsinasi juga dapat meningkatkan nilai dari %transmittance partikel, hal ini sesuai dengan tujuan kalsinasi untuk mereduksi jumlah layer pada partikel.



Gambar 4. 14 Morfologi Partikel (a) *Raw Material*, Partikel dengan perlakuan (b)Hummer-Modifikasi, (c)Hummer-Modifikasi serta Kalsinasi dengan KOH, dan (d)Hummer-Modifikasi serta Kalsinasi dengan KOH dan Reduksi Asam Sitrat.

Hal ini dikonfirmasi dengan morfologi partikel yang diamati dengan analisa *scanning electron microscopy*. Berdasarkan gambar 4.14 diketahui apabila raw material memiliki morfologi partikel pipih yang bertumpukan satu sama lain. Diketahui apabila pori terkonfirmasi pada morfologi partikel *graphene-like*, pada gambar c dan d terlihat jelas bahwa pori-pori terbentuk pada lapisan partikel serta transparansi partikel terlihat meningkat. Berdasarkan morfologi partikel yang didapatkan, diketahui apabila partikel berbentuk pipih yang terdiri dari beberapa lembar partikel lain. Hal ini menguatkan anggapan bahwa partikel yang terbentuk adalah *graphene-like* [33].

4.1.5 Hidrofobisitas dan Morfologi Partikel *Graphene-like*



Gambar 4. 15 Penampakan Hasil Analisa Hidrofobisitas pada (a) Raw Material, (b) Setelah Proses Hummer-Modikasi, (c) Setelah Proses Kalsinasi dengan KOH, dan (d) Setelah Proses Kalsinasi dengan Asam Sitrat

Uji hidrofobisitas dilakukan dengan cara meneteskan butiran air ke plat yang terlapis sampel, dan mengamati perbedaan yang terjadi. Berdasarkan hasil analisa hidrofobisitas, diketahui apabila proses Hummer Modifikasi dapat menghilangkan sifat hidrofobis dari *raw material*, Namun partikel akan kembali bersifat hidrofobik ketika setelah proses kalsinasi. Berdasarkan perhitungan sudut kontak diketahui apabila masing-masing partikel memiliki sudut kontak (a) 121° , (b) 63° , (c) 98° , dan (d) 102° . Hal ini menunjukkan bahwa proses Hummer

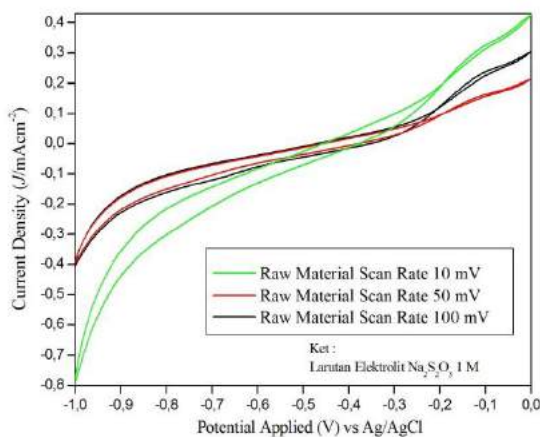
Modifikasi dapat mempengaruhi hidrofobisitas partikel. Pada sampel b perubahan dari sifat hidrofobisitas ini disebabkan oleh adanya ikatan –OH yang ditemukan pada analisa FTIR, sehingga sifat dari partikel menjadi hidrofilik. Dan reduksi ikatan –OH pada hasil analisa FTIR yang ditemukan pada sampel d meningkatkan sifat hidrofobisitas. Berdasarkan aplikasi yang diinginkan, partikel *graphene-like* memiliki sifat hidrofobisitas yang baik karena berguna untuk mencegah larutan elektrolit berdifusi keluar.

4.2 Performansi Partikel

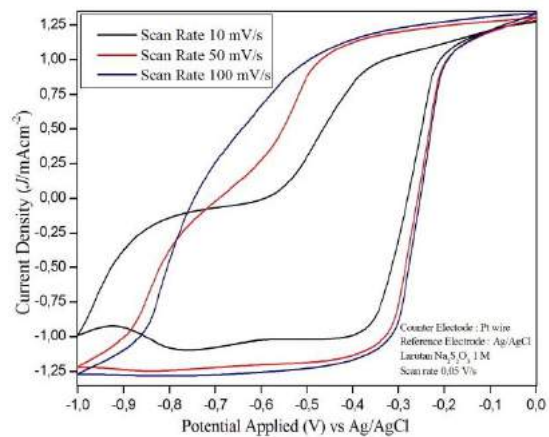
Sifat elektrokimia dari partikel *graphene-like* dipelajari menggunakan analisa cyclic voltammetry potensiostat. Karakterisasi dilakukan menggunakan sistem *three electrode* dengan menggunakan larutan 1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sebagai larutan elektrolit. Rentang voltase yang digunakan pada pengujian CV adalah -1 V sampai 0 V. Nilai voltase minus menunjukkan bahwa voltase yang digunakan berada di bawah nilai potensial sel elektroda pembanding (*reference electrode*) Ag/AgCl.

Dengan menggunakan perhitungan pada persamaan (1), di mana C = kapasitansi spesifik (F/g), I = arus katodik sesaat (A), V = potensial terpakai (V), s = scan rate (V/s), m = total massa elektroda (g), R = range potensial yang terpakai = $V_{\text{max}} - V_{\text{min}}$. $\int I \cdot dV$ didapatkan dari luas area grafik.

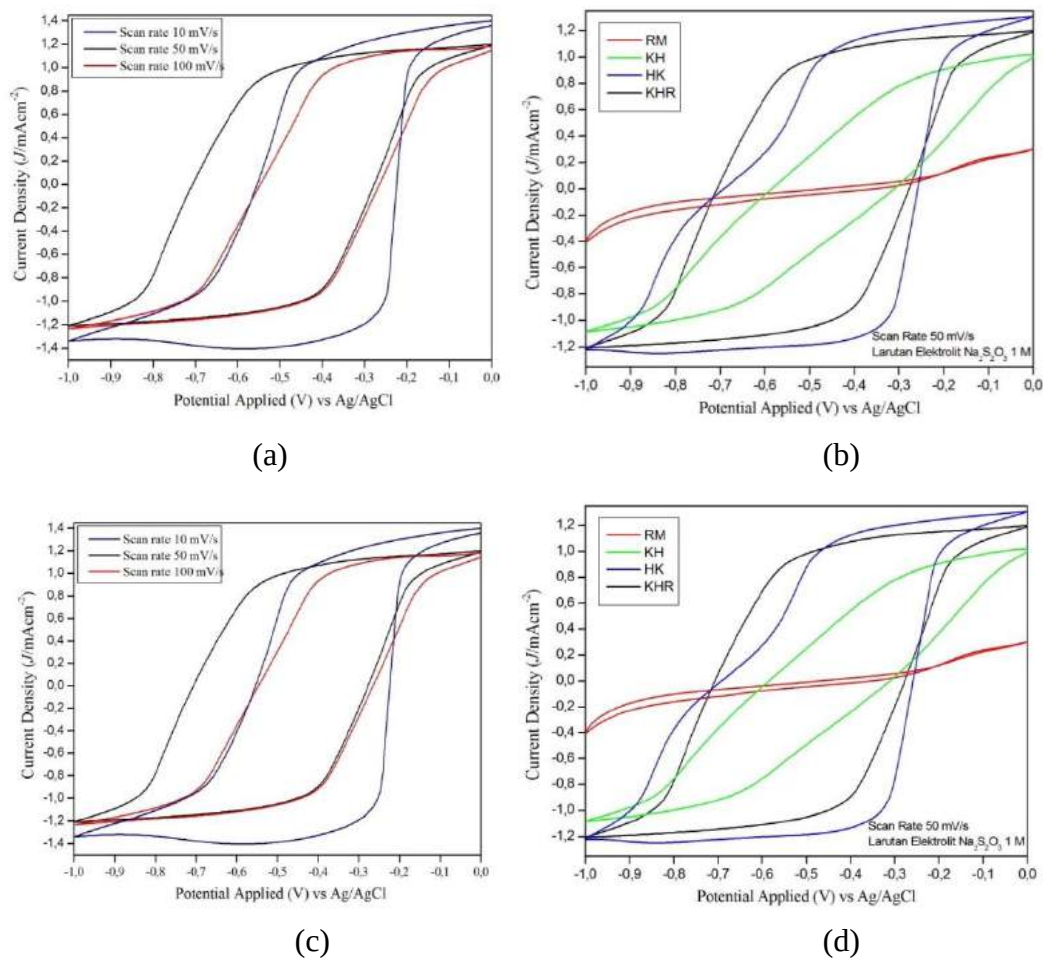
$$C = \frac{\int I \cdot dV}{m \cdot s \cdot R} \quad (1)$$



(a)



(b)



Gambar 4. 16 Cyclic Voltammogram Partikel Graphene-like (a) Raw Material, (b)Setelah Proses Kalsinasi dengan KOH, (c) Setelah Proses Kalsinasi dan Reduksi, dan (d) Perbandingan pada scan rate 50 mV/s

Berikut adalah hasil perhitungan kapasitansi partikel :

Tabel 4. 1 Hasil Perhitungan *Specific Capacity* Partikel

(a)

Sampel	<i>Specific Capacity</i> (F/gr)
SR 10 mV/s	1,41
SR 50 mV/s	1,61
SR 100 mV/s	0,692

Sampel	<i>Specific Capacity</i> (F/gr)
SR 10 mV/s	34,856
SR 50 mV/s	43,125

(b)

SR 100 mV/s	38,692
-------------	--------

(c)

Sampel	<i>Specific Capacity (F/gr)</i>
SR 10 mV/s	43,032
SR 50 mV/s	74,074
SR 100 mV/s	34,692

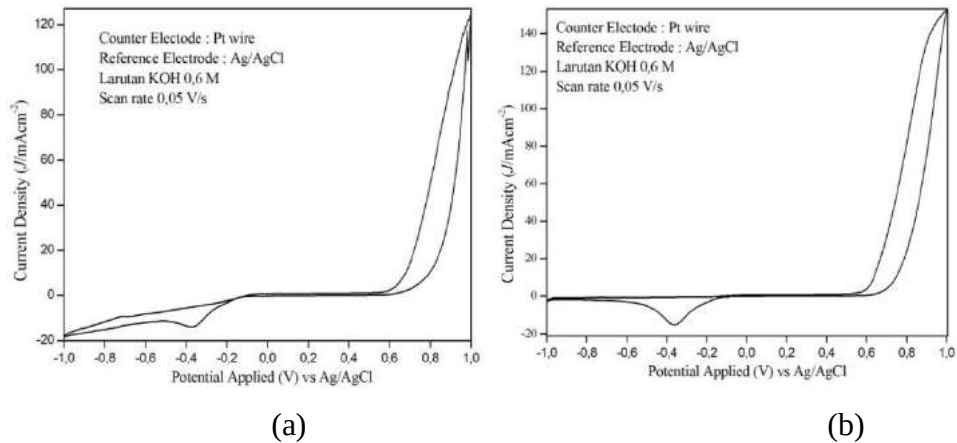
(d)

Sampel	<i>Specific Capacity (F/gr)</i>
RM	1,61
KH	24,692
HK	43,125
KHR	74,074

Hasil analisa CV menunjukkan kapasitansi spesifik partikel *graphene-like* seperti pada gambar 4.13. Kapasitansi merupakan sifat elektrokimia yang menunjukkan kemampuan suatu material untuk menampung muatan elektron untuk level tegangan tertentu.

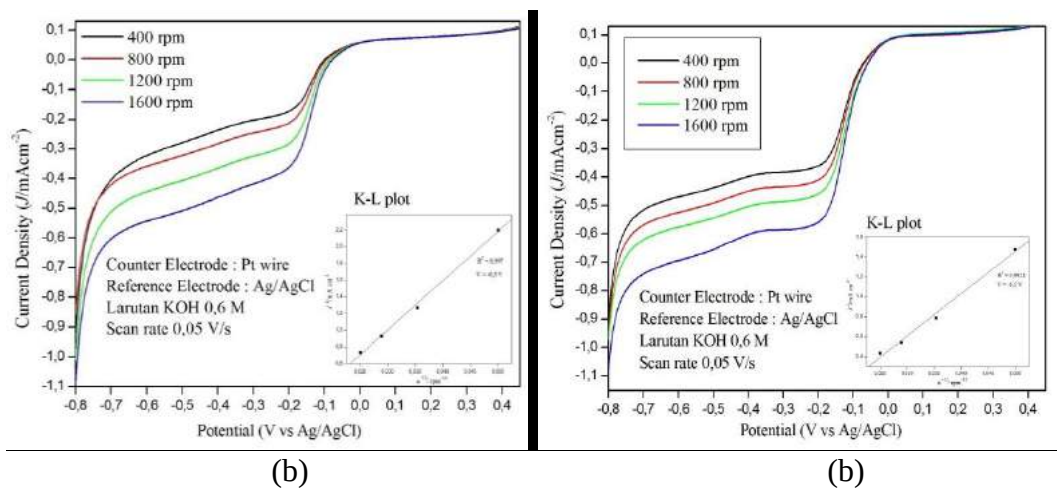
Pada tabel 4.1 terlihat bahwa sampel mengalami peningkatan kekuatan dalam menampung muatan elektron yang cukup signifikan apabila dibandingkan dengan material yang belum diberikan perlakuan, dan proses kalsinasi dengan bantuan asam sitrat dapat meningkatkan kapasitansi dari material. Peningkatan kapasitansi disebabkan karena penambahan elektron bebas yang terbentuk seiring terlepasnya *layer* dari partikel *graphene-like*. Semakin sedikit *layer* yang terbentuk akan mengakibatkan peningkatan kapasitansi dari partikel [13]. Penambahan asam sitrat pada suatu partikel akan mengakibatkan terbentuknya N-*doped* pada permukaan partikel yang akan membuat partikel mengalami peningkatan kapasitansi [39].

Berikut adalah hasil analisa *cyclic voltammetry* dengan skema rangkaian yang kedua menggunakan larutan elektrolit KOH 0,6 M yang bertujuan untuk mengetahui performansi partikel sebagai elektrokatalis katoda pada *metal-air battery*.



Gambar 4. 17 *Cyclic Voltammograms* Performansi Partikel *Graphene-like* sebagai Elektrokatalis (a) Setelah Proses Kalsinasi dengan KOH (HK) dan (b) Setelah Proses Kalsinasi dengan Asam Sitrat (KHR) pada *scan rate* 50 mV/s

Hasil pengujian ini berupa kurva CV yang menunjukkan peak reaksi pada bagian katoda. *Peak* pada reaksi reduksi ini diakibatkan karena adanya turunan gugus kuinon dan gugus oksigen lainnya pada permukaan partikel *graphene-like* [40]. Terlihat bahwa partikel b *peak* yang terbentuk lebih tajam. Berdasarkan hasil yang diperoleh diketahui nilai *current density* dari (a) 8,87 A/cm² dan (b) 15,16 A/cm². Peningkatan nilai dari *current density* menandakan aktivitas katalitik yang semakin baik.



Gambar 4. 18 *Linear Sweep Voltammograms* Performansi Partikel *Graphene-like* sebagai Elektrokatalis (a) Setelah Proses Kalsinasi (HK) dan (b) Setelah Proses Reduksi (KHR) pada *scan rate* 50 mV/s

Mekanisme transfer elektron partikel *graphene-like* diamati menggunakan uji *Linear Sweep Voltammetry* (LSV). Analisa ini menggunakan variasi rpm pada rentang 400-1600 rpm, hal ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh rpm terhadap laju transfer elektron, selain itu penerapan putaran pada analisa mencegah terjadinya penumpukan konsentrasi pada suatu titik [40]. Gambar 4.18 menunjukkan *Linear Sweep Voltammograms*. Berdasarkan hasil yang diperoleh kecepatan putar akan mempengaruhi nilai dari *Limiting current density*, dimana nilai dari *Limiting current density* meningkat dengan meningkatnya kecepatan putaran. Jumlah elektron yang ditransfer per molekul O₂ dalam reaksi reduksi oksigen ditentukan dengan Persamaan Koutecky-Levich (K-L equation).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{B\omega^{0,5}} \quad (9)$$

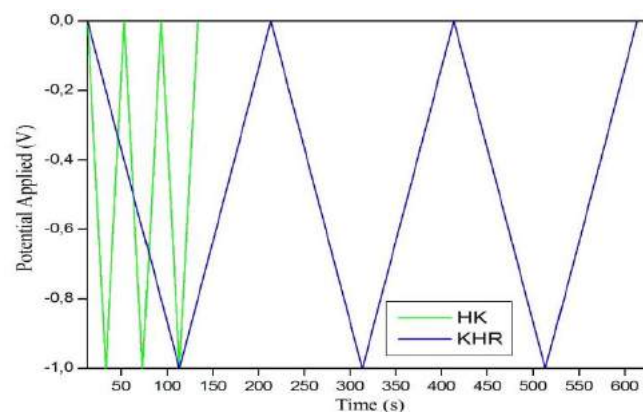
dimana j_K adalah *kinetic current* dan B adalah *Levich slope*.

$$B = 0,201 \text{ nF } (D_{O_2})^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2} \quad (10)$$

Konstanta 0,201 digunakan jika kecepatan putar dalam rpm. n adalah jumlah elektron yang ditransfer untuk mereduksi satu molekul O₂, F adalah konstanta Faraday ($F = 96485 \text{ As/mol}$), D_{O_2} adalah koefisien difusi O₂ ($D_{O_2} = 1,73 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ untuk KOH 0,6 M), ν adalah viskositas kinematik untuk KOH ($\nu = 0,011 \text{ cm}^2/\text{s}$) dan C_{O_2} adalah konsentrasi O₂ dalam larutan ($C_{O_2} = 9,9 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$).

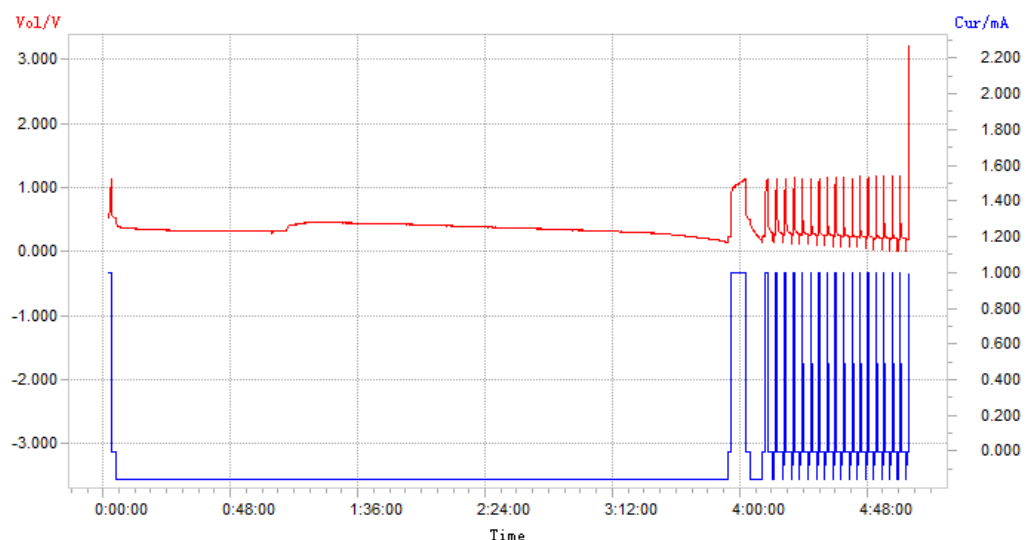
Berdasarkan persamaan (9) dan (10), jumlah elektron yang ditransfer (n) dapat ditentukan dari *slope* Koutecky-Levich plot j^{-1} vs $\omega^{-1/2}$. Jumlah elektron yang ditransfer untuk masing-masing sampel (a) $n = 2$ dan (b) $n=2,27$. Nilai n menunjukkan mekanisme dari reaksi reduksi oksigen yang terjadi, terdapat 2 jenis reaksi reduksi oksigen yaitu melalui dua elektron dan empat elektron. Berdasarkan nilai dari n diketahui apabila partikel *graphene-like* ini dapat membantu reaksi reduksi oksigen dengan mekanisme reaksi dua elektron [40].

Selanjutnya untuk mengetahui performansi *charge-discharge* pada *graphene-like* dilakukan analisa *half-cell* dengan hasil yang ditunjukkan pada gambar 3.8. Berdasarkan hasil yang diperoleh diketahui apabila pada rentang potensial yang diterapkan, *graphene-like* memiliki stabilitas yang baik diketahui dari bentuk simetris segitiga grafik yang dihasilkan. Dengan jumlah *cycle* yang sama, diketahui partikel dengan perlakuan KHR memiliki nilai kapasitansi dan konduktifitas yang lebih baik. Hal ini diketahui dari luasan dibawah kurva *charge-discharge* yang diperoleh.



Gambar 4. 19 Kurva *Charge-Discharge* Performansi Partikel *Graphene-like* dengan metode analisa *half-cell*.

dan untuk mengetahui performansi KHR secara keseluruhan dilakukan analisa baterai satu *cell* dengan menggunakan anoda Zn.



Gambar 4. 20 Kurva *Charge-Discharge* Performansi Partikel *Graphene-like*

Terdapat dua grafik yang dihasilkan pada analisa ini yang pertama grafik merah (katoda) dan biru (anoda). Untuk mengetahui performansi partikel *graphene-like* kita melihat grafik yang menunjukkan performansi katoda. Pada analisa ini akan diketahui voltase maksimum yang akan dicapai oleh partikel adalah 1,134 V, berdasarkan penelitian yang ada menunjukkan hasil yang bervariasi mulai 0,5-2V untuk partikel *graphene-like*, namun hasil ini masih lebih kecil apabila dibandingkan dengan baterai komersial yaitu 1,5V.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

Sintesa *graphene-like* telah berhasil dilakukan dengan karakteristik menyerupai literatur yang telah ada, Berdasarkan kristalinitas dan *surface area* yang diperoleh. Hasil terbaik diperoleh pada ukuran arang 120 mesh, dengan tahapan sintesa kalsinasi menggunakan KOH, selanjutnya Hummer Modifikasi dengan suhu 80°C, dan disertai proses reduksi menggunakan asam sitrat. Berdasarkan hasil analisa XRD dan Raman Spektroskopi partikel yang dihasilkan menyerupai *graphene-like*, dengan luas permukaan mencapai 642,45 m²/g, dengan diameter pori ±5nm, morfologi pipih berpori, transparansi mencapai 96%, serta bersifat hidrofob. Begitu pula dengan, sifat kapasitansi partikel dapat meningkat tajam hingga 50 kali lipat yang mencapai 74,074 F/g apabila dibandingkan dengan bahan baku yang digunakan, berdasarkan analisa baterai *graphene-like* ini mampu mencapai voltase 1,134V. Selain itu, *graphene-like* dapat membantuk reaksi reduksi oksigen yang terjadi di katoda pada *metal-air battery* dengan mekanisme reaksi 2 elektron dan memiliki *current density* hingga 15 mA/cm². Berdasarkan analisa baterai, performa *graphene like* dapat mencapai potensial 1,134V. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, penambahan *N-doped* dapat meningkatkan performa dari partikel. Sebaiknya, dilakukan pengembangan untuk penambahan *N-doped* ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] E. Proietti, M. Lef, H. T. Chung, C. M. Johnston, and P. Zelenay, "Energy & Environmental Science Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells," *Energy Environ. Sci.*, no. ii, pp. 114–130, 2011.
- [2] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, and J. Zhang, "Environmental Science REVIEW A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 3167–3192, 2011.
- [3] K. S. Novoselov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2012.
- [4] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, 1958.
- [5] R. L. McCreery, "Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 7, pp. 2646–2687, Jul. 2008.
- [6] K. S. Kim *et al.*, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 706–710, Feb. 2009.
- [7] J. Y. Lim *et al.*, "Osteoblast adhesion on poly(L-lactic acid)/polystyrene demixed thin film blends: Effect of Nanotopography, surface chemistry, and wettability," *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 6, pp. 3319–3327, 2005.
- [8] M. Inagaki, F. Kang, M. Toyoda, and H. Konno, *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. Elsevier Science, 2013.
- [9] A. R. Ubbelohde, "Electrical Properties and Phase Transformations of Graphite Nitrates," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 304, no. 1476, pp. 25–43, Apr. 1968.
- [10] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, "Band Structure of Graphite," *Phys. Rev.*, vol. 109, no. 2, pp. 272–279, Jan. 1958.
- [11] F. W. Sousa, A. G. Oliveira, J. P. Ribeiro, M. F. Rosa, D. Keukeleire, and R. F. Nascimento, "Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology," *J. Environ. Manage.*, vol. 91, no. 8, pp. 1634–1640, 2010.
- [12] B. Keerthika, M. Umayavalli, T. Jeyalalitha, and N. Krishnaveni,

- “Ecotoxicology and Environmental Safety Coconut shell powder as cost effective filler in copolymer of acrylonitrile and butadiene rubber,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 130, pp. 1–3, 2016.
- [13] D. A., S. A. B. A. Manaf, Y. S., C. K., K. N., and G. Hegde, “Low cost, high performance supercapacitor electrode using coconut wastes: eco-friendly approach,” *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 5, pp. 880–887, Sep. 2016.
- [14] Q. Du *et al.*, “Electrochimica Acta Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 12, pp. 3897–3903, 2010.
- [15] B. Ankamwar and F. Surti, “Water Soluble Graphene Synthesis,” *Chem Sci Trans*, vol. 1, no. 3, pp. 500–507, 2012.
- [16] V. Loryuenyong, K. Totepvimarn, P. Eimburanaprat, W. Boonchompoo, and A. Buasri, “Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2013, 2013.
- [17] K. Narasimharao, “Synthesis of Graphene Oxide by Modified Hummers Method and Hydrothermal Synthesis of Graphene-NiO Nano Composite for Supercapacitor Application,” *J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 6, p. 1000284–(1–4), 2016.
- [18] P. R. Somani, S. P. Somani, and M. Umeno, “Planer nano-graphenes from camphor by CVD,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 430, no. 1–3, pp. 56–59, Oct. 2006.
- [19] J. Wintterlin and M. L. Bocquet, “Graphene on metal surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 603, no. 10–12, pp. 1841–1852, 2009.
- [20] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, “Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 5, pp. 270–274, May 2008.
- [21] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, “Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 3, pp. 463–470, Mar.

2008.

- [22] H.-J. Shin *et al.*, “Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1987–1992, Jun. 2009.
- [23] I. Kowalczyk, J. Read, and M. Salomon, “Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 79, no. 5, pp. 851–860, Jan. 2007.
- [24] B. C. H. Steele and A. Heinzl, “Materials for fuel-cell technologies,” *Nat. Int. J. Sci.*, vol. 414, no. November, pp. 345–352, 2001.
- [25] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. Chan, and X. Cordobes, “A review of polymer electrolyte membrane fuel cells : Technology , applications , and needs on fundamental research,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 4, pp. 981–1007, 2011.
- [26] I. Nakamura, Y. Yamanoi, T. Imaoka, K. Yamamoto, and H. Nishihara, “A Uniform Bimetallic Rhodium/Iron Nanoparticle Catalyst for the Hydrogenation of Olefins and Nitroarenes,” *Angew. Chemie*, vol. 123, no. 26, pp. 5952–5955, Jun. 2011.
- [27] Z. Zhou, N. Tian, J. Li, I. Broadwell, and S. Sun, “Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, p. 4167, 2011.
- [28] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, and Y. Lin, “Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review,” *Electroanalysis*, vol. 22, no. 10, pp. 1027–1036, May 2010.
- [29] F. Cheng and J. Chen, “Metal–air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 6, p. 2172, 2012.
- [30] J. Nikolic, E. Expósito, J. Iniesta, J. González-García, and V. Montiel, “Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode,” *J. Chem. Educ.*, vol. 77, no. 9, p. 1191, 2000.
- [31] Wang *et al.*, “An ultralight, elastic, cost-effective, and highly recyclable superabsorbent from microfibrillated cellulose fibers for oil spillage cleanup,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 16, pp. 8772–8781, 2015.

- [32] Y. Tang, F. Huang, W. Zhao, Z. Liu, and D. Wan, "Synthesis of graphene-supported $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets for high rate battery application," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 22, p. 11257, 2012.
- [33] L. Sun *et al.*, "From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 21, p. 6462, 2013.
- [34] A. A. Dubale *et al.*, "The synergetic effect of graphene on Cu_2O nanowire arrays as a highly efficient hydrogen evolution photocathode in water splitting," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 43, pp. 18383–18397, 2014.
- [35] M. Aliofkhazraei, N. Ali, W. Milne, C. Ozkan, S. Mitura, and J. L. Gervasoni, *Graphene Science Handbook: Fabrication Methods*. CRC Press, 2016.
- [36] W. Tian, W. Li, W. Yu, and X. Liu, "A Review on Lattice Defects in Graphene: Types, Generation, Effects and Regulation," *Micromachines*, vol. 8, no. 5, p. 163, May 2017.
- [37] H.-C. Wang *et al.*, "Large-area few-layered graphene film determination by multispectral imaging microscopy," *Nanoscale*, vol. 7, no. 19, pp. 9033–9039, 2015.
- [38] Y. Li *et al.*, "Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. May, pp. 1805–1807, 2013.
- [39] J. Shui, M. Wang, F. Du, and L. Dai, "N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells," *Sci. Adv.*, vol. 1, no. 1, pp. e1400129–e1400129, Feb. 2015.
- [40] W. I. Hayes, P. Joseph, M. Z. Mughal, and P. Papakonstantinou, "Production of reduced graphene oxide via hydrothermal reduction in an aqueous sulphuric acid suspension and its electrochemical behaviour," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 2, pp. 361–380, Feb. 2015.

APPENDIKS

Perhitungan nilai (n) transfer elektron

$$\text{Diameter penampang sampel (D/cm)} = 0,2 \text{ cm}$$

$$\text{Luas penampang sampel (A/cm}^2\text{)} = \pi/4 \times D^2 = 0,031416 \text{ cm}^2$$

Perhitungan Current Density (J/mAcm^{-2})

$$J = I/A$$

$$= \frac{-0,0000407196 \times 1000}{0,031416} = -1,34615 \text{ mA/cm}^2$$

Rpm	J (mA/cm ²)
400	-1,34615
800	-1,81504
1200	-2,35514
1600	-2,76993
2000	-2,8931

Jumlah elektron yang ditransfer per molekul O₂ dalam reaksi reduksi oksigen ditentukan dengan Persamaan Koutecky-Levich (K-L equation).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{B\omega^{0,5}}$$

$$\frac{1}{-1,34615} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{0,201 \cdot n \cdot 96485 \cdot (1,73)^{2/3} (0,011)^{-1/6} 400^{0,5}}$$

dimana j_K adalah *kinetic current* dan B adalah *Levich slope*.

$$B = 0,201 \text{ nF } (D_{O_2})^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2}$$

Konstanta 0,201 digunakan jika kecepatan putar dalam rpm. n adalah jumlah elektron yang ditransfer untuk mereduksi satu molekul O₂, F adalah konstanta Faraday ($F = 96485 \text{ As/mol}$), D_{O_2} adalah koefisien difusi O₂ ($D_{O_2} = 1,73 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ untuk KOH 0,6 M), ν adalah viskositas kinematik untuk KOH ($\nu = 0,011 \text{ cm}^2/\text{s}$) dan C_{O_2} adalah konsentrasi O₂ dalam larutan ($C_{O_2} = 9,9 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$).

Berdasarkan persamaan diatas jumlah elektron yang ditransfer (n) dapat ditentukan dari *slope* Koutecky-Levich plot j^{-1} vs $\omega^{-1/2}$.

RIWAYAT PENULIS



Nur Anggita Ayu Dewayanti, atau biasa dikenal dengan Anggi, dilahirkan di Kota Kediri pada 19 Agustus 1994. Merupakan anak bungsu dari dua bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal sejak tahun 2000 di SDN Ngronggo I Kediri, SMP Negeri 3 Kediri, dan SMA Negeri 2 Kediri. Setelah lulus dari SMA, penulis meneruskan pendidikan formalnya di departemen Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya pada tahun 2012 dan lulus pada tahun 2016 dan langsung melanjutkan pendidikan S2 di departemen Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Semasa kuliah, penulis hobi membaca, dan diskusi. Untuk menyelesaikan Tugas Akhir, sebagai syarat kelulusan jenjang S-2 dengan program studi teknologi proses di Laborarium Elektrokimia dan Korosi di bawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng dan Ibu Dr. Widiyastuti, S.T, MT.. Sedangkan bidang yang dipilih oleh penulis adalah sintesis *graphene-like* berbasis biomassa tempurung kelapa serta aplikasinya sebagai elektroda pada *metal-air battery*. Penulis dapat dihubungi melalui email di : nuranggitaad@gmail.com