TESIS - TK185401

SINTESA KOMPOSIT *GRAPHENE*/Fe_3O_4 DENGAN METODE ELEKTROFORESIS SEBAGAI KATODA *ZINC-AIR BATTERY*

ERVINA RUMPAKWAKRA
02211850010011

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

Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
2020

TESIS-TK185401

SINTESA KOMPOSIT *GRAPHENE*/Fe_3O_4 DENGAN METODE ELEKTROFORESIS SEBAGAI KATODA *ZINC-AIR BATTERY*

ERVINA RUMPAKWAKRA
02211850010011

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

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2020

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memeroleh gelar
Magister Teknik (M.T.)
Di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Oleh:
ERVINA RUMPAKWAKRA
NRP: 02211850010011

Tanggal Ujian: 4 Agustus 2020
Periode Wisuda: September 2020

Disetujui Oleh:
Pembimbing:

1. Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.
   NIP: 1967 02 03 1991 02 1001
2. Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.
   NIP: 1975 03 06 2002 12 2002

Penguji

1. Fadilatul Taufany, S.T., Ph.D .
   NIP: 1981 07 13 2005 01 1001
2. Dr. Tantular Nurtono, S.T., M.Eng.
   NIP: 1972 05 20 1997 02 1001
3. Hikmatun Ni'mah, S.T., M.S., Ph.D.
   NIP: 1984 10 10 2009 12 2006

Kepala Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem

KEMENTERIAN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA

Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.
NIP: 1975 03 06 2002 12 2002

Halaman ini sengaja dikosongkan

Sintesa Komposit *Graphene*/Fe_3O_4 dengan Metode Elektroforesis Sebagai Katoda *Zinc-Air Battery*

Nama Mahasiswa : Ervina Rumpakwakra
NRP : 02211850010011
Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng
Co-Pembimbing : Dr. Widiyastuti, S.T, M.T

ABSTRAK

Zinc air-battery saat ini sedang mendapatkan perhatian lebih karena memiliki banyak keunggulan, diantaranya memiliki densitas energi yang besar, keberadaannya yang melimpah, harganya yang relatif murah, dan ramah lingkungan. Salah satu bagian terpenting dari *Zinc-air battery* adalah katoda, tempat terjadinya reaksi reduksi oksigen. Katoda yang digunakan haruslah memenuhi persyaratan yaitu memiliki luas permukaan yang besar dan sifat katalitik yang baik. Untuk memenuhi persyaratan itu, telah dikembangkan penelitian mengenai penggunaan logam non mulia dan paduannya dengan bahan karbon. Pada penelitian ini, akan dilakukan sintesa *graphene* sebagai sumber karbon dari arang tempurung kelapa dengan modifikasi metode hummer dan proses reduksi dengan asam sitrat. Untuk sumber logam non mulia, digunakan Fe_3O_4 yang disintesa dari besi bekas dengan metode elektrokimia. *Graphene* dan Fe_3O_4 akan disentesa secara terpisah kemudian dikompositkan dengan motode elektroforesis deposisi menggunakan *pulse direct current* (PDC) pada substrat *nickel foam* dengan variasi waktu 10, 15, 20, 25 dan 30 menit yang dilakukan pada suhu ruangan dan menggunakan sonikasi. Hasil penelitian menunjukkan penggunaan PDC mampu mendeposisikan komposit *graphene*/Fe_3O_4 pada permukaan substrat. Hasil pengujian performa elektrokatalis untuk kurva *cyclic voltammetry* pada suhu ruangan, menunjukkan masih terbentuk puncak anodik untuk semua variasi waktu deposisi. Sedangkan dengan penggunaan sonikasi, puncak anodik dapat dikurangi dan puncak katodik lebih nampak. Puncak katodik yang muncul untuk setiap variasi suhu masing-masing 1,27; 1,28; 1,24; 1,32 dan 1,26 (E/V_{RHE}) dengan mass activity sebesar 0,9686 mA/mg pada komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 10 menit. Pada kurva *linear polarization*, komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 yang diperoleh menggunakan sonikasi menunjukkan performa elektrokatalis yang baik untuk reaksi reduksi oksigen (ORR) dan reaksi evolusi oksigen (OER) sehingga dapat memenuhi persyaratan sebagai elektroda pada *zinc-air battery*.

Kata kunci : komposit *graphene*/Fe_3O_4, *zinc air-battery*, *pulse direct current*, dan elektroforesis deposisi.

Halaman ini sengaja dikosongkan

Synthesis of *Graphene*/Fe_3O_4 Composite by Electrophoretic Method as a Zinc-Air Battery Cathode

Name	: Ervina Rumpakwakra
NRP	: 02211850010011
Advisor 1	: Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng
Advisor 2	: Dr. Widiyastuti, S.T, M.T

ABSTRACT

Zinc air-battery is getting attention because it has many advantages, including having a large energy density, abundant presence, relatively cheap price, and environmentally friendly. One of the most important parts of a zinc-air battery is the cathode, where oxygen reduction occurs. The cathode used must satisfy the requirements of having a large surface area and good catalytic properties. To satisfy these requirements, research has been developed on the use of base metals and their alloys with carbon materials. In this research, *graphene* synthesis will be carried out as a source of carbon from coconut shell charcoal by modifying the hummer method and the reduction process with citric acid. For non-precious metal sources, Fe_3O_4 is synthesized from scrap metal using electrochemical methods. *Graphene* and Fe_3O_4 will be centrifuged separately and then compiled by electrophoretic deposition method using pulse direct current (PDC) on a *nickel foam* substrate with time variations of 10, 15, 20, 25 and 30 minutes performed at room temperature and using sonication. The results showed that the use of PDC was able to deposit *graphene*/ Fe_3O_4 composites on the surface of the substrate. The results of electrocatalyst performance testing for cyclic voltammetry curves at room temperature, showed that anodic peaks still formed for all variations of deposition time. Whereas with the use of sonication, the anodic peak can be reduced and the cathodic peak more visible. Cathodic peaks that appear for each temperature variation respectively 1.27; 1.28; 1.24; 1.32 and 1.26 (E/V_{RHE}) with a mass activity of 0.9686 mA/mg in 10 minutes of *graphene*-like/Fe_3O_4 composites. In linear polarization curves, *graphene*-like/Fe_3O_4 composites obtained using sonication show good electrocatalyst performance for oxygen reduction (ORR) and oxygen evolution (OER) reactions so that they can satisfy the requirements as electrodes in zinc-air battery.

Keywords: *graphene*/Fe_3O_4 composite, zinc air-battery, pulse direct current, and deposition electrophoretic.

Halaman ini sengaja dikosongkan

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Tuhan Yesus Kristus karena atas berkat dan penyertaan-Nya sehingga penulisan tesis dengan judul **"Sintesa Komposit *Graphene*/Fe_3O_4 dengan Metode Elektroforesis sebagai Katoda *Zinc-Air Battery*"** dapat diselesaikan. Terselesaikannya penulisan tesis ini tidak terlepas dari bantuan berbagai pihak. Untuk itu, penulis ingin mengucapkan terima kasih dan penghargaan sebesar-besarnya kepada:

1. Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M. Eng selaku pembimbing dan sebagai Kepala Laboratorium Elektrokimia dan Korosi yang telah memberikan kesempetan kepada penulis untuk melakukan penelitian di Lab Elkim, telah bersedia meluangkan waktu dan pikiran untuk membimbing penulis dalam proses penelitian maupun penulisan tesis ini.
2. Dr. Widiyastuti, ST., MT selaku Co-pembimbing dan sebagai Ketua Departemen Teknik Kimia yang telah memberikan berbagai masukkan dan bimbingan kepada penulis dalam menyelesaikan penulisan tesis ini.
3. Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M. Eng selaku Ketua Program Studi Pascasarjana Departemen Teknik Kimia.
4. Bapak/Ibu Dosen penguji yang telah memberikan banyak masukkan dan saran kepada penulis untuk memperbaiki penulisan tesis ini.
5. Bapak/Ibu dosen Departemen Teknik Kimia yang telah memberikan banyak ilmu kepada penulis selama mengikuti perkuliahan di sini.
6. Keluargaku tercinta, mama, bapa, mama Keci, bapa Ais, Edwin, Erlin, kakak Fany, kakak Narto, keponakan-keponakanku ian, ineke dan dion atas doa, cinta kasih yang tulus, pengorbanan, jerih payah, perhatian, dukungan, dan motivasi yang selalu diberikan selama penulis menempuh pendidikan sampai saat ini.
7. Almarhum Bapak Fery, mama Ani, mama Ata, mama Domi, bapa agus, dan kakak Ocha yang selalu menasehati, menopang dalam doa, dan memberi semangat kepada penulis untuk menyelesaikan perkuliahan ini.

8. Irhamsyah La Dadi Achmad yang selalu menemani, memberikan dukungan dan motivasi sehingga tesis ini dapat diselesaikan.
9. Hendrix, Abdur, Nirwan, Bu hariyati, Bu Sofi, dan rekan-rekan anggota Lab. Elkim, dan semua teman-teman Pascasarjana angkatan 2018 atas segala masukkan, motivasi, semangat, dan yang selalu membantu penulis selama perkulihaan dan penelitian.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan tesis ini masih terdapat banyak kekurangan. Untuk itu, penulis mengharapkan saran dan masukkan yang membangun demi perbaikan tesis ini.

Surabaya, Juli 2020

Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK…… i

ABSTRACT……..... iii

KATA PENGANTAR …….. v

DAFTAR ISI…….. vii

DAFTAR GAMBAR……. ix

DAFTAR TABEL…….. xiii

BAB I PENDAHULUAN…….. 1

I.1. Latar Belakang……..…… 1

I.2. Rumusan Masalah……...…….. 4

I.3. Tujuan Penelitian……...……..... 4

I.4. Manfaat Penelitian…….... 4

BAB II TINJAUAN PUSTAKA…….. 5

II.1. Arang Tempurung Kelapa……...….. 5

II.2. *Graphene*…… 5

II.3. *Magnetite*……..... 10

II.4. *Zinc-Air Battery*……...……... 11

II.5. Elektrokatalis *Zinc-Air Battery*…….. 13

II.6. Elektroforesis Deposisi……..…… 13

II.7. *Pulse Direct Current*……...……...…… 16

II.8. Hubungan Waktu Deposisi Terhadap Proses Elektrodeposisi….. 17

BAB III METODOLOGI PENELITIAN…….. 19

III.1. Deskripsi Penelitian……. 19

III.2. Alat dan Bahan…….……. 20

III.2.1. Alat…….. 20

III.2.2. Bahan…….……. 20

III.3. Prosedur Penelitian…… 20

III.3.1. Sintesa *Graphene*…….. 20

III.3.1.1. Aktivasi arang tempurung kelapa…….…….. 20

III.3.1.2. Sintesa *graphene oxide* dengan metode hummer 23

termodifikasi……
III.3.1.3. Reduksi *graphene oxide*……. 26
III.3.2. Sintesa Fe_3O_4……. 27
III.3.3. Sintesa komposit *graphene*/Fe_3O_4 dengan metode elektroforesis deposisi……. 28
III.3.4. Pengujian performa elektrokatalis…….……. 30
III.3.4.1. Pengujian *graphene oxide*, *graphene*, dan Fe_3O_4…… 30
III.3.4.2. Pengujian komposit *graphene*/Fe_3O_4…….. 31
III.3.5. Karakterisasi…….. 32
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN…….. 35
IV.1. Sintesa *graphene-like*……. 35
IV.1.1. Karakterisasi Kristalinitas……. 35
IV.1.2. Karakterisasi Morfologi…….. 39
IV.1.3. Karakterisasi Gugus Fungsi dan Luas Permukaan……. 41
IV.2. Sintesa Komposit *Graphene-like*/Fe_3O_4..... 43
IV.2.1. Karakterisasi Kristalinitas……. 43
IV.2.2. Karakterisasi Gugus Fungsi…… 45
IV.2.3. Karakterisasi Morfologi…….. 46
IV.3. Pengujian Performa Elektrokatalis…….……. 50
IV.3.1. *Cylic Voltammetry*…….……. 50
IV.3.2. *Linear Polarization*……...…….. 54
BAB V PENUTUP…… 57
V.1. Kesimpulan…… 57
V.2. Saran…….. 57
DAFTAR PUSTAKA…… 59
APPENDIKS…… 63
RIWAYAT PENULIS…….. 65

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Poliamorf karbon (a) grafit, (b) fullerenes, (c) nanotube, dan (d) grafit…….....	6
Gambar II. 2	Proses pembuatan rGo dari grafit…….……	7
Gambar II. 3	Hasil Analisa *Raman Spectroscopy* Partikel dengan Proses Hummer Modifikasi disertai Kalsinasi (a) Hummer dengan Kalsinasi (HK) dan (b) Hummer disertai Kalsinasi dan Reduksi (KHR)…….....	8
Gambar II. 4	Morfologi (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……...	9
Gambar II. 5	*Cyclic Voltammograms* Performasi 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…….	10
Gambar II. 6	Skema konfigurasi *Metal air-battery* …….……	11
Gambar II. 7	Skema proses elektroforesis deposisi (a) EPD katodik dan (b) EPD anodik…….....	14
Gambar II. 8	Model dari *pulse direct current*.....	16
Gambar III. 1	Diagram alir sintesa arang aktivasi tempurung kelapa……	22
Gambar III. 2	Diagram alir sintesa *graphene oxide* dengan metode hummer……...	25
Gambar III. 3	Diagram alir reduksi *graphene oxide*……..……...	26
Gambar III. 4	Sintesa Fe_3O_4……..	27
Gambar III. 5	Sintesa komposit *graphene*/Fe_3O_4 pada (a) suhu ruangan dan (b) sonikasi…….……..……	29
Gambar III. 6	Preparasi sampel *graphene oxide*, *graphene-like*, dan Fe_3O_4……...…	30
Gambar III. 7	Preparasi sampel komposit *graphene*/Fe_3O_4……...……	31

Gambar III. 8	Skema alat potensiostat…….…….	31
Gambar IV. 1	Kristalinitas (a) arang tempurung kelapa, (b) arang aktivasi, (c) *graphene oxide*, dan (d) *graphene-like*……..	36
Gambar IV. 2	Raman *spectroscopy* arang aktivasi, *graphene oxide*, dan *graphne-like*…….……..…….	38
Gambar IV. 3	Hasil analisa SEM (a) arang aktivasi perbesaran 5000x, (b) *graphene oxide*, dan (c) *graphene-like* perbesaran 10000x……..……..	40
Gambar IV. 4	Hasil pengujian TEM (a) *graphene oxide* dan (b) *graphene-like*……..…….……	41
Gambar IV. 5	Hasil analisa FTIR arang tempurung kelapa, arang aktivasi, *graphene oxide* dan *graphene-like*……..	41
Gambar IV. 6	Hasil analisa XRD Fe_3O_4 dan komposit *graphene-like/* Fe_3O_4 dengan variasi waktu deposisi 10, 15, 20, 25, dan 30 menit……...…….…	44
Gambar IV. 7	Hasil analisa FTIR komposit *graphene-like/* Fe_3O_4 dengan variasi waktu deposisi 10, 15, 20, 25, dan 30 menit…….……..	46
Gambar IV. 8	Hasil analisa SEM komposit *graphene-like/* Fe_3O_4 dengan variasi waktu (a) 10 menit, (b) 15 menit, (c) 20 menit, (d) 25 menit, dan (e) 30 menit perbesaran 2500x (f) hasil TEM komposit *graphene-like/*Fe_3O_4 20 menit pada suhu ruangan……..…….	47
Gambar IV. 9	Hasil analisa SEM-EDX komposit *graphene-like/*Fe_3O_4 dengan variasi waktu (a) 10 menit, (b) 15 menit, (c) 20 menit, (d) 25 menit, dan (e) 30 menit perbesaran 2500x (f) hasil TEM komposit *graphene-like/*Fe_3O_4 20 menit dengan sonikasi……..……..	50
Gambar IV. 10	Kurva *cylic voltammetry graphene oxide*, Fe_3O_4, dan *graphene-like*…….…….	51
Gambar IV. 11	Kurva *cylic voltammetry* komposit *graphene-like/*Fe_3O_4	52

dengan variasi waktu deposisi 10, 15, 20, 25, dan 30 menit pada suhu ruangan…….……...

Gambar IV. 12 Kurva *cylic voltammetry* komposit *graphene-like/* Fe_3O_4 dengan variasi waktu deposisi 10, 15, 20, 25, dan 30 menit dengan sonikasi…… 53

Gambar IV. 13 Kurva *linear polarization* (a) *graphene oxide*, *graphene-like*, dan Fe_3O_4, (b) komposit *graphene-like/*Fe_3O_4 dengan variasi waktu deposisi 10, 15, 20, 25, dan 30 menit dengan sonikasi…….…… 55

Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR TABEL

Tabel II. 1	Karakteristik metode elektrodeposisi…….....…….	15
Tabel IV. 1	Karakteristik arang aktivasi, *graphene oxide* dan *graphene-like* dengan menggunakan analisa *single peak-high score* plus XRD…….……..	37
Tabel IV. 2	Raman spektra……..…….	39
Tabel IV. 3	Karakteristik Fe_3O_4 dan komposit komposit *graphene-like/*Fe_3O_4 dengan variasi waktu deposisi 10, 15, 20, 25, dan 30 menit menggunakan analisa *single peak-high score* plus XRD…….……..	45
Tabel IV. 4	Perhitungan *mass activity graphene-like,* Fe_3O_4, dan komposit komposit *graphene-like/*Fe_3O_4 dengan variasi waktu deposisi 10, 15, 20, 25, dan 30 menit dengan sonikasi……..……	54

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB I
PENDAHULUAN

I.1. Latar Belakang

Perangkat penyimpanan energi saat ini, memberikan banyak keuntungan pada aktifitas kehidupan sehari-hari. Seiring dengan perkembangan teknologi, perangkat penyimpanan terus diperbaharui menjadi lebih baik. Perangkat penyimpanan yang sering digunakan masyarakat seperti aki, superkapasitor, dan baterai yang digunakan untuk berbagai aplikasi seperti elektronik, dan kendaraan listrik (mobil listrik). Perangkat penyimpanan energi yang banyak digunakan yaitu baterai. Baterai yang umum digunakan adalah *lithium* ion. Baterai *lithium* ion dapat memberikan daya tinggi dan kepadatan energi, tetapi masalah keamanan dan lingkungan tidak dapat diabaikan. Untuk mengatasi masalah tersebut, telah dikembangkan *Metal* (Li/Zn/Al/Mg)-*Air Battery* (baterai logam-udara) yang memiliki karakteristik yang lebih baik dalam hal densitas energinya, harga bahan baku yang lebih murah, ramah lingkungan, lebih ringan, dan lebih aman [1].

Pada *zinc-air battery*, bagian terpenting adalah katoda udara yang terdiri dari lapisan difusi gas, kalektor arus, dan elektrokatalis tempat terjadinya reaksi reduksi oksigen. Katoda yang digunakan pada *zinc-air battery* haruslah memiliki kemampuan reaksi reduksi oksigen (*Oxygen Reduction Reaction-ORR*) serta mempunyai struktur yang berpori. Struktur elektroda udara yang berpori berfungsi sebagai difusi oksigen dan juga sebagai substrat untuk katalis. Selain ukuran pori, material harus memiliki sifat katalitik yang baik untuk dapat mempercepat reaksi reduksi oksigen yang terjadi di katoda. Umumnya *zinc-air battery* menggunakan logam mulia platina (Pt) sebagai elektrokatalis [2]. Namun kelemahan penggunaan platina sebagai elektrokatalis adalah biaya produksi yang mahal dan ketersediaan bahan yang sedikit. Sehingga perlu dilakukan penelitian yang intensif untuk menggantikan Pt dengan bahan alternatif lainnya. Beberapa material yang digunakan sebagai elektrokatalis dalam fase *liquid* adalah Li_2O_2, Na_2O, Na_2O_2, atau K_2O yang dapat larut dalam elektrolit dan menginisiasi *Oxygen Reduction Reaction* (ORR) dan *Oxygen Evolution Reaction* (OER) dengan baik

[3]. Hanya saja jenis *liquid* tersebut cenderung kurang stabil sehingga material dengan fase padat lebih menarik untuk digunakan. Sehingga penelitian tentang penggunaan oksida logam non-mulia (*Non-Noble Metal Oxide*) seperti MnO_2, Fe_3O_4, NiO, CO_3O_4 banyak diteliti dan dilaporkan memiliki kapasitansi spesifik yang tinggi [4].

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mendapatkan material elektroda yang mampu digunakan sebagai katoda *zinc air-battery*. Penelitian yang telah dilakukan oleh Dewayanti[5] dengan melakukan sintesa *graphene* dari biomassa arang tempurung kelapa dengan menggunakan metode hummer termodifikasi untuk pembuatan *graphene oxide* dan reduksi *graphene oxide* menjadi *graphene* menggunakan asam sitrat dengan metode hidrotermal. Hasil penelitian menunjukkan *graphene* memiliki luas permukaan 642,45 m^2/g dan ukuran pori ± 5 nm dengan morfologi berbentuk pipih berpori. Sedangkan untuk reaksi reduksi oksigen, mengikuti mekanisme reaksi transfer 2 elektron dengan performa baterai mencapai potensial 1,134V [5]. Heru Setyawan, dkk[6] telah melakukan sintesa nanopartikel Fe_3O_4 *high purity* dengan menggunakan *pulse direct current* (PDC). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa dengan penggunaan PDC, FeOOH sebagai hasil *intermediate* tidak ditemukan dalam Fe_3O_4. Nanopartikel yang terbentuk memiliki ukuran rata-rata 7-23 nm. Selain itu, untuk sintesa nanopartikel Fe_3O_4 dari sistem multielektroda dengan metode elektrokimia dalam larutan alkali telah berhasil dilakukan oleh Puspita, dkk[7] menggunakan pengaturan elektroda dengan konfigurasi *alternating* monopolar (AM). Hasil penelitian menunjukkan bahwa konfigurasi AM mampu menigkatkan laju produksi, ukuran partikel dan kemurnian produk. Ukuran partikel yang dihasilkan menggunakan konfigurasi AM berkisar antara 20-25 nm dan reaksi reduksi oksigen mengikuti mekanisme transfer 4 elektron. Hal ini menunjukkan bahwa *graphene* dan Fe_3O_4 memiliki potensi yang dapat digunakan sebagai elektroda pada *zinc air battery*.

Untuk meningkatkan kemampuan dari *graphene* dan Fe_3O_4 cara yang dilakukan yaitu dengan membentuk komposit. Metode yang digunakan untuk membentuk komposit *graphene*/Fe_3O_4 telah diteliti seperti metode

hidrotermal[8][9], *co-precipitation*[10] dan solvotermal[11][12]. Penelitian yang dilakukan Hui Lv, dkk[11] mensintesa komposit *graphene*/Fe_3O_4 dengan menggunakan metode solvotermal pada suhu 220℃ selama 22 jam dan selanjutnya digunakan sebagai katalis katoda pada *lithium air-battery*. Hasil penelitian menunjukkan kemampuan *charge/discharge lithium air-battery* untuk komposit Fe_3O_4/*graphene* memiliki kapasitas 1638 mA h g^{-1} pada tegangan 2,0 - 4,1 V. Proses ini memerlukan waktu yang lama dan penggunaan suhu yang tinggi. Jing Su, dkk [8] juga melakukan sintesa komposit Fe_3O_4-*graphene* (*one step*) menggunakan metode hidrotermal. Pada proses pembuatan *graphene*, *graphite powder* melalui tahapan hummer menghasilkan *graphite oxide*. *Graphite oxide* yang diperoleh ditambahkan dengan Fe^{3+} dalam larutan *hydrazine hydrate* dan hidrotermal pada suhu 180^oC selama 8 jam sehingga dihasilkan nanokomposit *graphene*-Fe_3O_4. Hasil yang diperoleh menunjukkan Fe_3O_4 menempel pada permukaan *graphene* dengan ukuran 7 nm dan agregasi Fe_3O_4 dapat dikurangi. Untuk pengujian anoda lithium ion battery (LIB), nanokomposit Fe_3O_4-*graphene* menunjukkan kemampuan *discharge/charge* dengan kapasitas *reversible* 1112 mA g^{-1}.

Penelitian-penelitian yang telah dilakukan dalam mensintesa komposit *graphene*/Fe_3O_4 memiliki kelemahan yaitu menggunakan suhu yang tinggi, waktu yang lama dan bahan kimia yang relatif mahal. Sehingga, pada penelitian ini akan dilakukan sintesa *graphene* dari arang tempurung kelapa dengan menggunakan metode humer termodifikasi yang selanjutnya direduksi menggunakan asam sitrat [5] dan sintesa Fe_3O_4 dari besi bekas menggunakan metode elektrokimia[7]. Bahan-bahan yang digunakan ini lebih mudah didapatkan dengan harga yang lebih murah, dan melimpah di alam. *Graphene* dan Fe_3O_4 yang telah dihasilkan ini, kemudian dikompositkan dengan metode elektroforesis deposisi menggunakan *pulse direct current* (PDC) pada substrat *nickel foam* dengan variasi waktu deposisi pada suhu ruangan dan sonikasi. Lapisan tipis nanokomposit yang dihasilkan dari akan dioptimasi untuk melihat kemampuan komposit yang terbentuk terhadap sifat elektrokimia agar dapat memenuhi spesifikasi sebagai elektroda *zinc-air battery*.

I.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang diatas, permasalahannya adalah bagaimana pengaruh waktu deposisi terhadap pembentukkan komposit *graphene*/Fe_3O_4 dan sifat elektrokimia untuk aplikasi *zinc-air battery*?

I.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh waktu deposisi terhadap pembentukkan komposit *graphene*/Fe_3O_4 dan sifat elektrokimia untuk aplikasi *zinc-air battery*.

I.4. Manfaat Penelitian

Manfaat yang akan diperoleh dalam penelitian ini adalah memberikan informasi mengenai proses sintesa komposit *graphene*/Fe_3O_4 sebagai elektrokatalis yang ramah lingkungan, meningkatkan nilai ekonomis dari arang tempurung kelapa, dan sebagai bahan referensi untuk pengembangan material elektroda logam yang lain

.

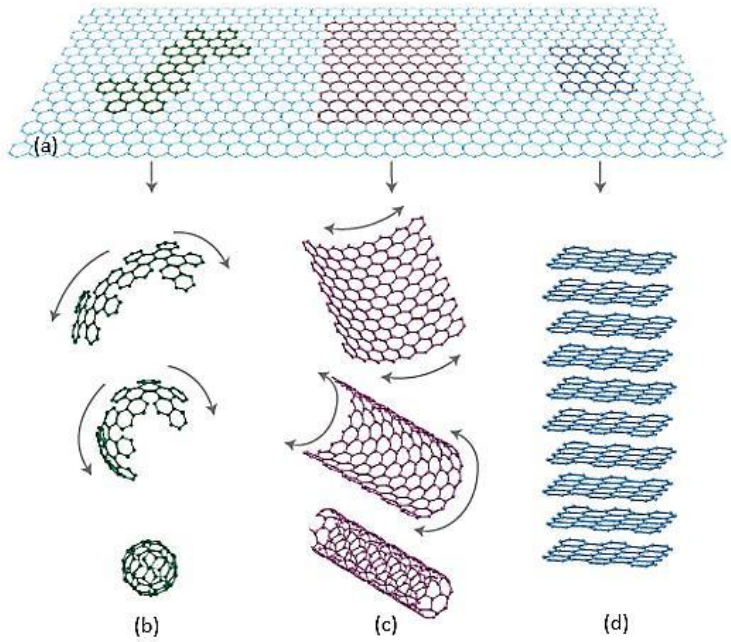
BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Arang Tempurung Kelapa

Kelapa (Cocos nucifera L.) adalah salah satu tanaman budidaya terbesar di Indonesia. Pada tahun 2016, produksi kelapa di Indonesia tercapai 18,3 juta ton. Hampir setiap bagian dari tanaman kelapa dapat digunakan untuk berbagai tujuan dan tentu saja akan menghasilkan limbah seperti tempurung kelapa. Sebagai limbah penggunaan tempurung kelapa biasanya digunakan dalam bentuk arang. Hasil pembakaran tempurung kelapa menghasilkan karbon dalam jumlah yang lebih besar (74,3%), dibandingkan dengan unsur yang lain seperti oksigen (21,9%), silika (0,2%), kalium (1,4%), sulfur (0,5%) dan posfor (1,7%). Kandungan karbon dalam arang tempurung kelapa ini, akan menghasilkan resistansi internal yang relatif rendah dan listrik yang baik dengan sifat konduktivitas. Karena alasan inilah, telah banyak dilakukan penelitian dengan memanfaatkan karbon yang diperoleh dari arang tempurung kelapa ini sebagai superkapistor[13], dan sintesa *graphene* dengan hummer termodifikasi sebagai katoda pada *metal air-battery*[5].

II.2. *Graphene*

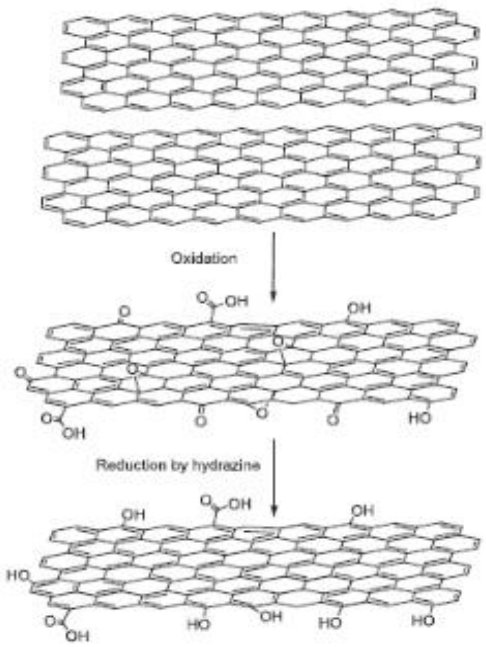
Graphene merupakan polimorf karbon dengan hibridisasi sp^2 dengan struktur heksagonal berbentuk 2D. *Graphene* pada Gambar II.1 (a) dapat dikatakan dasar dari berbagai polimorf karbon lain seperti *fullerenes* 0D dengan melipatnya seperti Gambar II.1 (b), *nanotubes* 1D dengan menggulungnya seperti pada Gambar II.1 (c), dan grafit 3D dengan menumpuknya seperti yang dapat dilihat pada ilustrasi di Gambar II.1 (d). Dibandingkan dengan bahan karbon lainnya, *graphene* mengandung mobilitas yang lebih tinggi ($200000 cm^2 v^{-1} s^{-1}$), modulus young (1TPa) dan konduktivitas termal ($4{,}84 \times 10^3$ hingga $5{,}30 \times 10^3$ W/mK) yang membuat itu *graphene* sebagai bahan potensial dalam elemen transistor sektor dan sirkuit terintegrasi, energi penyimpanan, sensor gas dan sensor bioelektronik.



Gambar II. 1 Poliamorf karbon (a) *graphene*, (b) fullerenes, (c) nanotube, dan (d) grafit[14]

Terdapat 3 buah turunan dari *graphene*, yaitu grafit, GO, dan rGO. Grafit merupakan material dasar karbon yang bersifat amorf dan bertumpuk serta kaya akan karbon dan oksigen. GO (*graphene oxide*) merupakan hasil oksidasi grafit yang menambah jumlah oksigen dan beberapa ikatan *Van der Walls* telah terlepas. Sehingga ketebalan dari sampel telah berkurang. Sedangkan rGO (*reduce graphene oxide*) merupakan hasil reduksi oksigen dari GO, sehingga terdapat ikatan yang kosong akan oksigen. Visualisasi grafit, GO, dan rGO dapat dilihat pada Gambar II.2

.

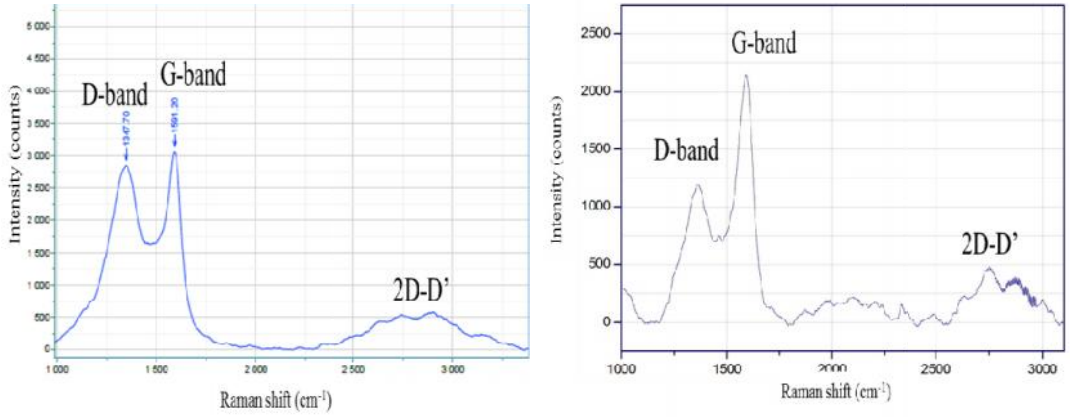


Gambar II. 2 Proses pembuatan rGO dari grafit[14]

Sintesa *graphene* sangat tergantung pada teknik persiapannya karena itu, ada tantangan dalam mensintesis lembaran *graphene* berkualitas tinggi. Misalnya, jika lembaran *graphene* tidak dipisahkan satu sama lain, *graphene* akan mengalami aglomerat ireversibel melalui interaksi *Van der Waals* yang akan menghasilkan pembentukan grafit. Pencegahan agregasi ini adalah tantangan utama dalam proses pembentukkan *graphene*, karena sifat-sifat uniknya terkait terutama dengan lembaran *graphene*[14]. Metode yang digunakan untuk mensintesa *graphene* secara kimiawi dengan menggunakan reagen sulfida, *hydrazine*, $NaBH_4$, H_2SO_4, dan berbagai asam kuat lainya. Sedangkan secara mekanik, *graphene* dapat diproduksi melalui proses eksfoliasi (penyayatan) menggunakan teknik sonikasi. *Graphene* menunjukkan hasil yang baik dalam hal kimiawi, sifat optik, serta sifat kelistrikan yang baik yang berasal dari gugus fungsi oksigen serta struktur *graphene*. Sifat ini menghasilkan sifat hidrofobik dan menghasilkan koloid yang stabil[15].

Pengembangan komposit *Graphene*/oksida logam non mulia yang dilakukan mempunyai beberapa kebaruan yaitu penggunaan biomassa arang tempurung kelapa sebagai prekursor *Graphene*, dalam penelitian sebelumnya

disebut *Graphene-like*[5]. Sintesa *graphene* dari arang tempurung kelapa telah berhasil dilakukan dengan menghasilkan material yang mempunyai gugus fungsi ikatan dikonfirmasi bersesuaian dengan *graphene* material standar (Gambar II.3). 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 cm^{-1} dan 1557,49 cm^{-1} serta *broad peak* 2D muncul pada panjang gelombang 2749cm^{-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*. Adanya *defect* berpengaruh pada properti yang dimiliki *graphene*. Berdasarkan literature partikel *graphene-like* memiliki nilai rasio I_D/I_G berkisar pada 0,3-0,9 bergantung pada tingkat *defect*nya. Berdasarkan *Broad peak* pada 2D-*band* menunjukkan bahwa *graphene-like* yang terbentuk memiliki lebih dari satu *layer* [5].

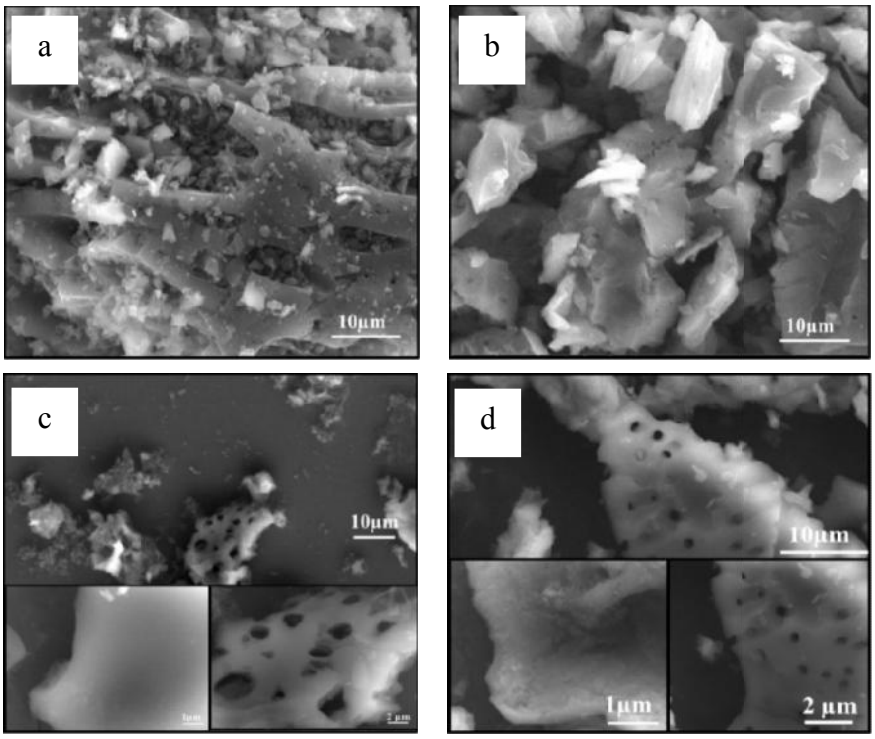


(a) (b)

Gambar II. 3 Hasil analisa *Raman Spectroscopy* Partikel dengan Proses Hummer Modifikasi disertai Kalsinasi (a) Hummer dengan Kalsinasi (HK) dan (b) Hummer disertai Kalsinasi dan Reduksi (KHR)[5]

Pengujian mikroskop elektron-SEM menunjukkan perubahan struktur mikro arang tempurung kelapa hingga menjadi *graphene-like structure* (Gambar II.4). Gambar II.4 merupakan hasil pengujian SEM pada *raw material*-arang tempurung kelapa, arang tempurung kelapa 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-

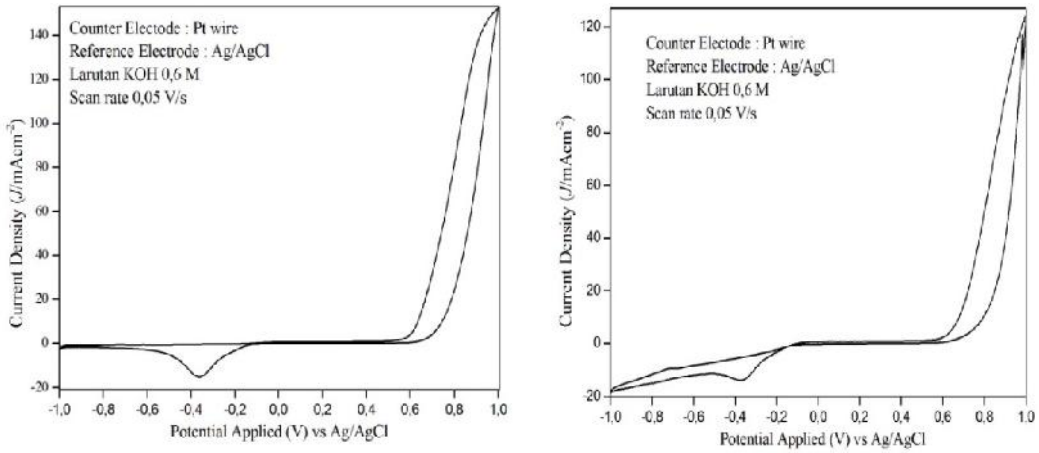
pori terbentuk pada lapisan partikel serta transparansi partikel terlihat meningkat. Berdasarkan morfologi partikel yang didapatkan, diketahui apabila partikel berbentuk pipih yang terdiri dari beberapa lembar partikel lain. Hal ini menguatkan anggapan bahwa partikel yang terbentuk adalah *graphene-like*.



Gambar II. 4 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 [5]

Untuk mengetahui sifat elektrokimia *graphene-like*, maka dilakukan analisa *cyclic voltammetry* (Gambar II.5). Pengujian dilakukan dengan skema rangkaian menggunakan larutan elektrolit KOH 0,6 M yang bertujuan untuk mengetahui performansi partikel sebagai elektrokatalis katoda pada *metal-air battery*. 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*. Terlihat bahwa partikel b *peak* yang terbentuk lebih tajam. Berdasarkan hasil yang diperoleh diketahui nilai *current density* dari (a) 8,87 A/cm^2 dan (b) 15,16 A/cm^2.

Peningkatan nilai dari *current density* menandakan aktivitas katalitik yang semakin baik [5].



(a) (b)

Gambar II. 5 *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 [5].

Graphene-like yang dihasilkan berpotensi menjadi elektrokatalis pada baterai logam- udara. Perlu dikaji juga pengembangan lebih lanjut apabila *graphene-like* dikombinasikan dengan oksida logam menjadi komposit material yang diaplikasikan sebagai elektroda baterai logam-udara. Salah satu metode sintesa nanokomposit yang dikembangkan adalah elektroforesis. Sehingga dalam penelitian ini dikembangkan desain *hybrid* nanokomposit oksida logam non-mulia/*Graphene* sebagai electrode baterai logam-udara dengan menggunakan metode elektroforesis.

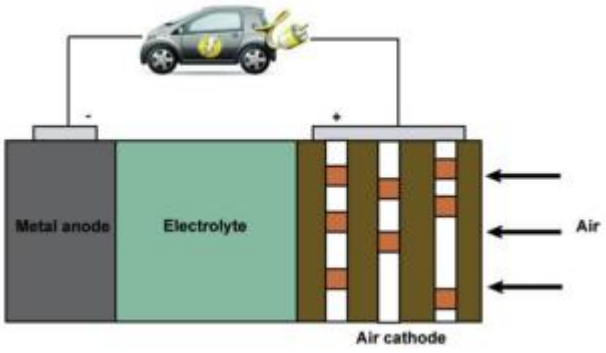
II.3. *Magnetite*

Magnetite (Fe_3O_4) adalah salah satu bahan magnetic yang penting dan banyak digunakan di industri. Di beberapa tahun terakhir, partikel nano *magnetite* monodispersi telah menarik perhatian karena mereka biokompatibilitas yang baik, sifat superparamagnetik yang kuat, toksisitas rendah, dan preparasi mudah. Partikel nano magnetit telah banyak di aplikasikan dalam industri, biomedis, termasuk untuk pengobatan hipertermia, pemisahan sel, *magnetic resonansi imaging* (MRI), immunoassay, dan pemisahan produk biokimia[6]. Di antara

banyak macam besi oksida, terdapat tiga macam besi oksida yang keberadaannya melimpah di alam, yaitu hematite (α-Fe_2O_3), maghemite (γ- Fe_2O_3), dan magnetite (Fe_3O_4). Fe_3O_4 menunjukkan kemagnetan paling kuat di antara oksida-oksida logam transisi. Fe_3O_4 merupakan mineral feromagnetik yang mengandung Fe(II) dan Fe(III), dan berwarna hitam. Partikel-partikel Fe_3O_4 tidak berpori dengan luas permukaan yang bervariasi sesuai/tergantung dengan metode yang digunakan. Fe_3O_4 dalam ukuran nanometer Partikel skala mikro dengan diameter partikel sekitar 0,2 μm memiliki luas permukaan sekitar 6 m^2/g. Fe_3O_4 dengan luas permukaan spesifik yang tinggi memiliki potensi untuk diaplikasikan dalam katalis, superkapasitor, dan adsorben.

II.4. *Zinc-Air Battery*

Zinc air-battery terdiri dari empat bagian yaitu anoda logam, elektrolit, separator, dan katoda udara dengan elektrokatalis yang berpori (Gambar 3). Separator adalah isolator yang hanya dapat memungkinkan transformasi ion. Dalam proses pelepasan, reaksi oksidasi terjadi pada anoda logam dengan logam terlarut dalam elektrolit dan reaksi reduksi oksigen (ORR) diinduksi udara katoda. Karena konfigurasi baterai terbuka yang menggunakan udara sebagai reaktan, *metal air-battery* memiliki kapasitas spesifikasi yang jauh lebih tinggi[3].



Gambar II. 6 Skema kofingurasi *Metal air-battery*[3]

Pada pengaturan baterai, oksigen dari atmosfer berdifusi masuk melalui difusi dan direduksi secara katalitik pada lapisan katalis melalui elektron yang masuk dari sirkuit. Elektron-elektron tersebut berasal dari sisi anodik sel tempat

zinc logam dioksidasi menjadi 2^+. Oksigen bereaksi dengan katalis dan air, ion OH^- berkurang sehingga disebut sebagai reaksi reduksi oksigen atau ORR.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad E° = 0{,}4\ V \qquad (1)$$

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^- \qquad E° = -0{,}07\ V \qquad (2)$$

$$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^- \qquad E° = 0{,}87\ V \qquad (3)$$

Ion OH^- kemudian diangkut melalui larutan elektrolit, biasanya KOH ke anoda *zinc* dan bereaksi dengan logam zinc untuk menghasilkan $Zn(OH)_4^{2-}$. Ion zinc selanjutnya mengalami dekomposisi menjadi ZnO dalam larutan sesuai dengan persamaan reaksi berikut ini.

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad (4)$$

$$Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} \qquad E° = -\ 1{,}25\ V \qquad (5)$$

$$Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^- \qquad (6)$$

Reaksi *Overal* : $2Zn + O \rightarrow 2ZnO$ (1,65 V)

Reaksi reduksi oksigen diketahui menghasilkan reaksi yang lambat dan bermasalah dalam reduksi katalisis O_2, Katalis ORR harus dioptimalkan untuk memaksimalkan efisiensi secara keseluruhan. Reversibilitas juga menjadi masalah pada lapisan katalis ini, seperti difusi gas elektroda yang pada dasarnya tidak dapat diisi ulang. Aktivitas katalis akan mengatur kinerja baterai yang efektif; menyesuaikan bagian kimia lainnya terutama akan difokuskan pada peningkatan penggunaan baterai jangka panjang, resistensi internal, dan masalah lainnya.

Konsep penggunaan oksigen dalam *Zn-air battery* memerlukan elektroda udara untuk kedua katalis yang tepat untuk reaksi reduksi oksigen (ORR) dan struktur yang sangat berpori. Kedua persyaratan ini harus dipertimbangkan secara bersamaan untuk merancang elektroda udara. Katalis diperlukan untuk mengurangi energi aktivasi besar untuk ORR, namun struktur elektroda udara juga merupakan faktor penting yang mempengaruhi kinerja sel Zn. Sebenarnya, elektroda udara bertindak hanya sebagai substrat di mana ORR terjadi. Mengingat keseluruhan reaksi *Zn-air battery*, satu-satunya bahan yang dikonsumsi adalah logam Zn dan oksigen. Karena oksigen dipasok tanpa henti dari atmosfer, pada prinsipnya, elektroda udara itu sendiri dapat digunakan berulang kali kecuali ada kerusakan fisik seperti retak di katoda udara[16].

II.5. Elektrokatalis Zinc-*Air Battery*

Kinerja Zn-*air battery* sangat bergantung pada sepasang reaksi elektrokimia yang lamban pada katoda, yaitu, reaksi reduksi oksigen (ORR) dan reaksi evolusi oksigen (OER). Peningkatan aktivitas dan stabilitas ORR dan OER dapat dicapai dengan menggunakan logam mulia sebagai elektrokatalis. Elektrokatalis berbasis platinum merupakan ORR aktif, namun aktivitas OER terbatas karena pembentukan lapisan oksida pada potensial tinggi. Oleh karena itu, pengembangan elektrokatalis non-logam dengan aktivitas ORR dan OER secara simultan (bi-fungsional) sangat dibutuhkan sebagai alternatif logam mulia. Katalis dikategorikan ke dalam empat kelompok yang berbeda: logam mulia, logam transisi non mulia/oksida logam transisi, logam transisi dan bahan berbasis karbon[17]. Elektrokatalis tidak hanya mencegah terjadinya reaksi samping tetapi juga mempercepat ORR dan OER. ORR adalah reaksi reduksi oksigen yang masuk melalui pori – pori katoda yang kemudian digunakan untuk bereaksi dengan logam anoda membentuk oksida logam. Reaksi yang terjadi pada ORR secara umum adalah sebagai berikut:

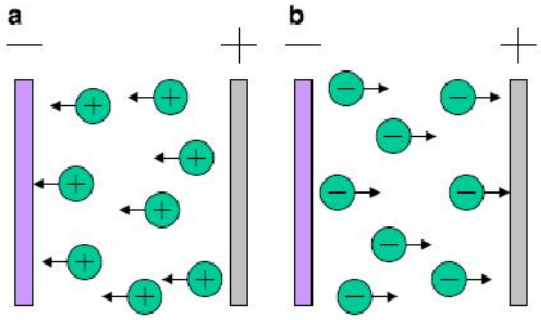
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \; E° = 0{,}401 \text{ V} \qquad (7)$$

Reaksi evolusi oksigen merupakan kebalikan dari reaksi resuksi oksigen. OER terjadi pada saat proses *charge*, dimana ion logam teroksidasi dan simpan pada permukaan logam sehingga dapat digunakan untuk proses *discharge*. Elektrokatalis berperan meningkatkan *power density*, *cyclability*, dan efisiensi energi. Secara elektrokimia, oksida logam transisi aktif (MnO_2, Co_3O_4, RuO_2, Fe_2O_3, NiO, CuO, Fe_3O_4 dan Mn_3O_4) telah banyak dipelajari sebagai elektrokatalis. Di antara oksida logam transisi tersebut, Fe_3O_4 sangat berpotensi untuk dijadikan sebagai elektrokatalis karena kelimpahannya, harganya yang murah, dan ramah lingkungan.

II.6. Elektroforesis Deposisi

Elektroforesis deposisi (EPD) adalah proses migrasi partikel koloid dari substrat oleh medan listrik[18]. Medan listrik yang digunakan dalam proses ini

seperti arus *direct current* (DC-EPD) atau *alternating current* (AC-EPD)[19]. Proses EPD terdiri dari dua langkah. Langkah pertama, penggunaan arus listrik akan menyebabkan partikel muatan dalam suspensi bermigrasi ke arah elektroda dengan muatan berlawanan. Migrasi ini tergantung pada sifat dispersi partikel koloid seperti konduktivitas, viskositas, konsentrasi partikel, distribusi ukuran, dan kekuatan medan aktual dalam suspensi koloid. Langkah kedua, partikel menumpuk di elektroda dan membentuk endapan[20].



Gambar II. 7 Skema proses elektroforesis deposisi (a) EPD katodik dan (b) EPD anodik[21]

Dibandingkan dengan teknik pembentukan lanjutan lainnya, proses EPD adalah sangat fleksibel karena dapat dimodifikasi dengan mudah untuk aplikasi tertentu. Misalnya, deposisi dapat dibuat di atas permukaan datar, silindris atau media lainnya dengan hanya minor perubahan desain dan posisi elektroda. Secara khusus, meskipun larutan berair, EPD menawarkan kontrol yang mudah terhadap ketebalan dan morfologi film yang disimpan penyesuaian sederhana dari waktu pengendapan dan potensi yang diterapkan. Dalam EPD, serbuk diisi partikel, terdispersi atau tersuspensi dalam media cair ditarik dan diendapkan ke substrat konduktif dengan muatan berlawanan pada aplikasi medan listrik DC. Syarat 'Elektrodeposisi' sering digunakan agak ambigu untuk merujuk pada electroplating atau deposisi elektroforesis, meskipun lebih sering merujuk pada yang pertama[21].

Tabel II. 1 Karakteristik metode elektrodeposisi

Property	*Electroplating*	*Electrophoretic deposition*
Moving species	*Ions*	*Solid particles*
Charge transfer on deposition	*Ion reduction*	*None*
Required conductance of liquid medium	*High*	*Low*
Preferred liquid	*Water*	*Organic*

Ada dua jenis deposisi elektroforesis tergantung pada elektroda mana deposisi terjadi. Ketika partikel bermuatan positif, pengendapan terjadi pada katoda dan prosesnya disebut pengendapan elektroforesis katodik. Endapan partikel bermuatan negative yang diendapkan pada elektroda positif (anoda) disebut sebagai pengendapan elektroforesis anodik. Dengan modifikasi muatan permukaan yang sesuai pada partikel, salah satu dari dua mode pengendapan ini dimungkinkan.

Faktor-faktor yang mempengaruhi mekanisme elektroforesis (EPD) adalah:

1. Suspensi

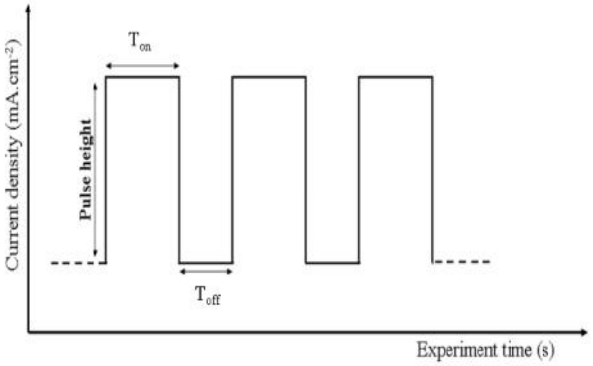
   Terkait dengan sifat kimia suspensi adalah sifat fisikokimia (*physicochemical*) antara partikel tersuspensi dan media pelarut, sifat permukaan partikel, pengaruh jenis dan konsentrasi aditif khususnya dispersan. Hal-hal yang mempengaruhi suspensi adalah (i) ukuran partikel, (ii) konstanta dielektrik liquid, (iii) konduktivitas suspensi, (iv) viskositas suspensi, (v) zeta potensial, (vi) stabilitas suspensi.

2. Parameter yang terkait dengan proses

   Terkait dengan parameter-parameter proses elektroforesis yaitu (i) pengaruh lama waktu deposisi, (ii) tegangan kerja, (iii) konsentrasi partikel yang terlarut, dan (iv) konduktivitas subtrat.

II.7. *Pulse Direct Current* (PDC)

Pulse Direct Current telah digunakan sebagai *alternative* DC konvensional untuk pengendapan elektroforesis (EPD) dari partikel polimer, dan nanomaterial anorganik[22]. Pada elektrodeposisi *pulse*, arus berganti-ganti dengan cepat antara dua nilai yang berbeda. Ini menghasilkan serangkaian *pulse* dengan amplitudo, durasi, dan polaritas yang sama, dipisahkan oleh arus nol. Setiap *pulse* terdiri dari T_{ON} di mana potensial awal diterapkan, dan T_{OFF} di mana pada saat nol seperti yang ditunjukkan pada Gambar II.8.



Gambar II. 8 Model dari *pulse direct current*[23]

Penggunaan PDC memiliki keuntungan antara lain:

1. Mengurangi koalisensi anatara gelembung gas yang disebabkan oleh elektrolisis air dari suspense berair, karenanya menghasilkan pengendapan lapisan tipis yang seragam.
2. Mengurangi agregasi dan disagregasi partikel berukuran nanometer, mengarah pada pembentukkan endapan yang seragam dan homogen.
3. Mengahsilkan perubahan rendah disekitar elektroda, sehingga lebih mudah untuk diendapkan.

Penggunaan PDC juga memiliki kerugian seperti penurunan hasil pengendapan sehingga waktu pulse harus diperhatikan. Pada waktu Ton, partikel bermuatan bergerak menuju elektroda dengan muatan yang berlawanan. Ketika partikel mendekati elektroda, gaya elektroforesis dan elektoosmosis gerakan partikel yang akan mendekati substrat dihentikan. Ini mencegah partikel bertabrakan satu sama lain dan mencegah agregasi partikel. Partikel yang berhenti kemudian tertarik

langsung ke substrat saat bidang listrik, sehingga menghasilkan film yang terdiri dari partikel tunggal[22]. Parameter yang digunakan untuk menggambarkan karakteristik PDC meliputi *duty cycle*, frekuensi dan amplitudo. *Dutty cyle* adalah perbandingan antara waktu pulse menyala dengan waktu yang dibutuhkan dalam satu siklus. Frekuensi adalah jumlah gelombang per satuan waktu. Amplitudo adalah tinggi *pulse*.

II.8. Hubungan Waktu Deposisi Terhadap Proses Elektrodeposisi

Pada elektroforesis deposisi menggunakan PDC selain penggunaan amplitudo, frekuensi dan duty yang harus diperhatikan, waktu deposisi merupakan salah satu hal yang penting untuk dipertimbangkan. Pada umumnya, penggunaan PDC akan menghasilkan penurunan endapan pada permukaan substrat yang dikarenakan rendahnya pH didekat elektroda untuk mencapai titik isoelektrik untuk mengendap[24]. Jika penggunaan waktu yang terlalu singkat, ada kemungkinan bahwa sebelum pertumbuhan partikel dari *pulse* pertama selesai, *pulse* berikutnya sudah diberikan. Waktu deposisi yang lama akan dapat memisahkan pertumbuhan partikel dari dua *pulse* yang berurutan. Sedangkan, penggunaan waktu yang lama akan menghasilkan kehalusan dan keseragaman dengan diameter yang lebih kecil[23]. Ketika waktu *pulse* yang cukup lama, produk elektrolisis yang terbentuk dapat dihambat dari elektroda sehingga pembentukkan gelembung pada permukaan substrat dapat hindari. Dalam proses elektroforesis deposisi semakin meningkat waktu deposisi, maka laju deposisi akan semakin menurun. Hal ini disebabkan adanya penurunan medan listrik ketika elektroforesis terjadi. Selain itu, ketebalan lapisan akan semakin meningkat dan partikel yang terdapat dalam suspensi akan semakin sedikit[21].

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB III
METODOLOGI PENELITIAN

III.1. Deskripsi Penelitian

Pada penelitian ini, akan dilakukan sintesa material elektroda komposit *graphene*/Fe_3O_4 menggunakan metode elektroforesis deposisi pada substrat *nickel foam* sehingga dapat digunakan sebagai katoda pada *zinc-air battery*. Bahan utama untuk sintesa *graphene* yaitu arang tempurung kelapa sebagai sumber karbon. Untuk mendapatkan *graphene*, arang tempurung kelapa melalui proses hummer termodifikasi menjadi GO (*graphene oxide*) setelah itu direduksi dengan asam sitrat menggunakan metode hidrotermal menjadi *graphene*. Sedangkan, Fe_3O_4 disintesa secara terpisah dari besi bekas dengan metode elektrokimia menggunakan arus listrik *direct current* (DC). *Graphene* dan Fe_3O_4 yang telah terbentuk, kemudian dilakukan pengujian karakteristik untuk mengetahui keberhasilan dari masing-masing sampel sebelum dikompositkan. Sintesa komposit *graphene/*Fe_3O_4 dilakukan dengan menimbang sejumlah massa *graphene* dan Fe_3O_4 secara terpisah kemudian dilarutkan dalam air demineralisasi. Setelah itu, larutan *graphene* dan Fe_3O_4 dikompositkan secara bertahap pada permukaan substrat *nickel foam* dimana *graphene* didepositkan terlebih dahulu pada permukaan substrat, kemudian Fe_3O_4 dideposisikan pada permukaan *graphene* dengan metode elektroforesisi deposisi menggunakan PDC dengan variasi waktu deposisi sehingga akan menghasilkan lapisan tipis komposit *graphene*/Fe_3O_4. Selain dilakukan pada suhu ruangan, proses elektroforesis deposisi ini dilakukan dengan bantuan sonikasi. Lapisan yang dihasilkan pada dua tahapan ini kemudian dan dilakukan pengujian terhadap karakteristik komposit serta performa elektrokatalis. Pengujian karakteristik meliputi pengujian gugus fungsi, morfologi, uji kristalinitas, surface area sedangkan perfomasi elektrokatalis diketahui melalui uji *cyclic voltammetry* dan *linear polarization* dalam larutan elektrolit KOH 0,1 M serta melakukan perhitungan untuk mengetahui *mass activity* dari komposit yang dihasilkan.

III.2. Alat dan Bahan

III.2.1. Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *hot plate, stirrer*, neraca analitik, *erlenmeyer*, *beaker glass*, *centrifuge*, gelas ukur, pipet volume, pipet tetes, termometer, reaktor hidrotermal, pengaduk kaca, oven, *muffle furnace*, *tubular furnace*, pH-meter, Sonikasi (Cole-Parmer), *Pulse Direct Current* (PDC) (*GW Instek GFG-3015*) dan *Direct Current* (DC) (GW Instek GPC-30300) sebagai sumber arus, dan autolab potensiostat/galvanostat.

III.2.2. Bahan

Bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah arang tempurung kelapa, besi bekas, *demineralized water*, Sodium Hidroksida (NaOH), resin anion Lewatit M-500, Natrium Nitrat ($NaNO_3$) (SAP, distributor UD. SIP), Larutan Asam Sulfat (H_2SO_4) 20% (98%, Mallinckordt, distributor Darmstadt Germany), Kalium Permanganat ($KMnO_4$) (SAP, distributor UD. SIP), Kalium Hidroksida (KOH) (Merck, distributor Darmstadt Germany), Asam Sitrat (SAP, distributor UD. SIP), *Polyvinylidenedifluoride* (PVdF), Lem *epoxy* (resin dan hardener), N-*Methylpyrrolidone* (NMP), Larutan Asam Klorida (HCl) 10% (37%, Mallinckordt, distributor Darmstadt Germany), *ice*, Larutan Asam Peroksida (H_2O_2) (30%, Merck, distributor Darmstadt Germany), Larutan Amonium Hidroksida (NH_4OH), dan gas Nitrogen (PT. Aneka Gas).

III.3. Prosedur Penelitian

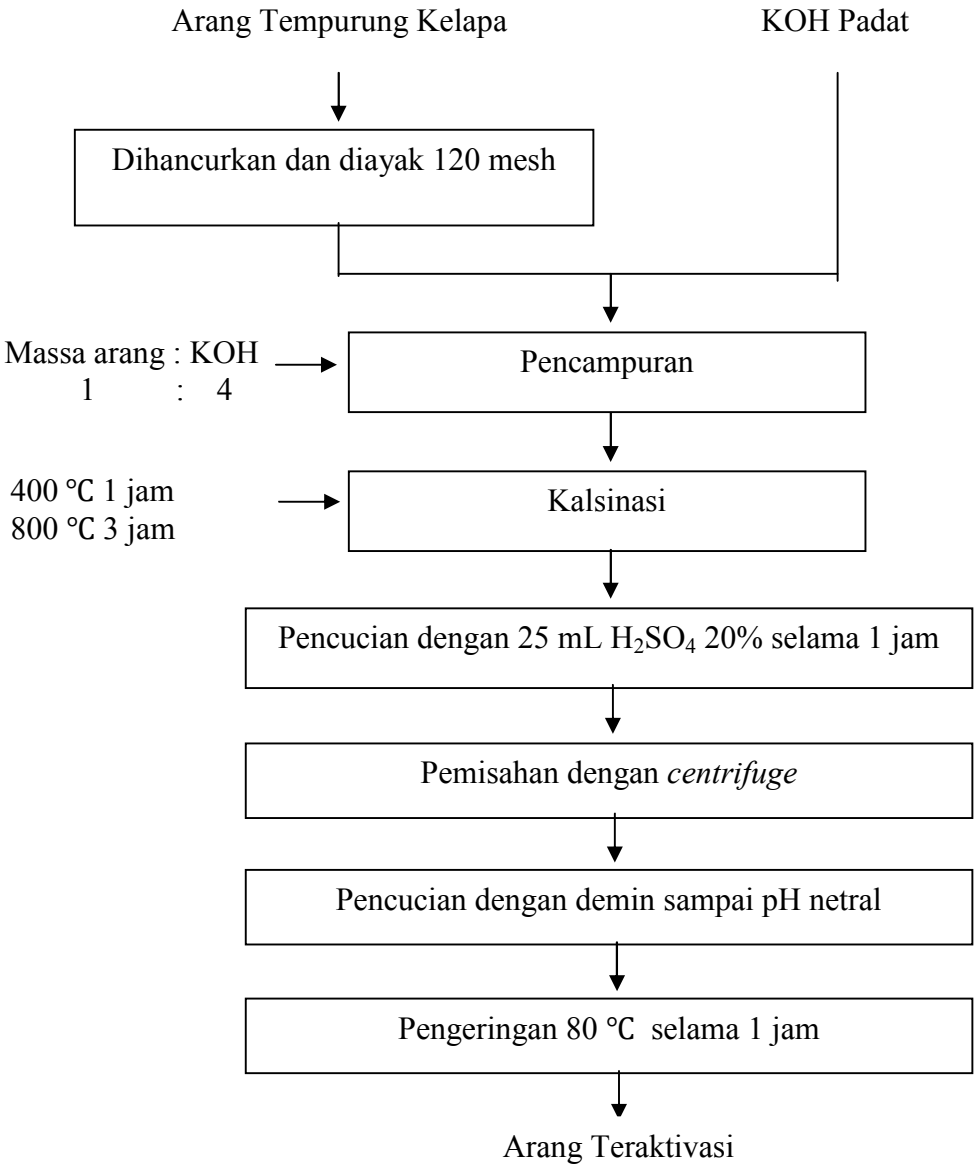
III.3.1. Sintesa *graphene*

III.3.1.1. Aktivasi arang tempurung kelapa (Dewayanti, 2018)

Tahap aktivasi *raw material* dimulai menghancurkan arang tempurung kelapa dengan menggunakan mortar dan dihaluskan kemudian diayak dengan ayakan berukuran 120 mesh (125μm). Proses kalsinasi dilakukan dengan menggunakan KOH padat sebagai agen aktivasi kimia. KOH padat dihancurkan terlebih dahulu menggunakan mortar kemudian dicampur dengan serbuk arang tempurung kelapa dengan perbandingan massa KOH : *raw material* yaitu 4:1.

Campuran KOH dan *raw material* kemudian dilakukan kalsinasi pada *tubular furnace* dengan dialiri gas N_2. Kalsinasi dilakukan pada temperatur 400ºC selama 1 jam dan dilanjutkan pada temperatur 800ºC selama 3 jam.

Setelah tahapan kasinasi, arang hasil kalsinasi dicuci menggunakan larutan H_2SO_4 20% sebanyak 25 mL dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 1 jam. Kemudian, larutan dipindahkan ke tabung *centrifuge* selama 10 menit smabil terus dicuci dengan air demin sampai pH netral. Tahap akhir aktivasi arang adalah proses *drying* pada 80 ºC selama 1 jam.



Gambar III. 1 Diagram alir sintesa arang aktivasi tempurung kelapa

III.3.1.2. Sintesa *graphene oxide* dengan metode hummer termodifikasi (Dewayanti, 2018)

Arang tempurung kelapa yang telah diaktivasi dengan metode kalsinasi, selanjutnya dioksidasi untuk membentuk *graphene oxide* dengan metode Hummer-modifikasi. Tahapan yang dilakukan dalam metode Hummer-modifikasi adalah sebagai berikut:

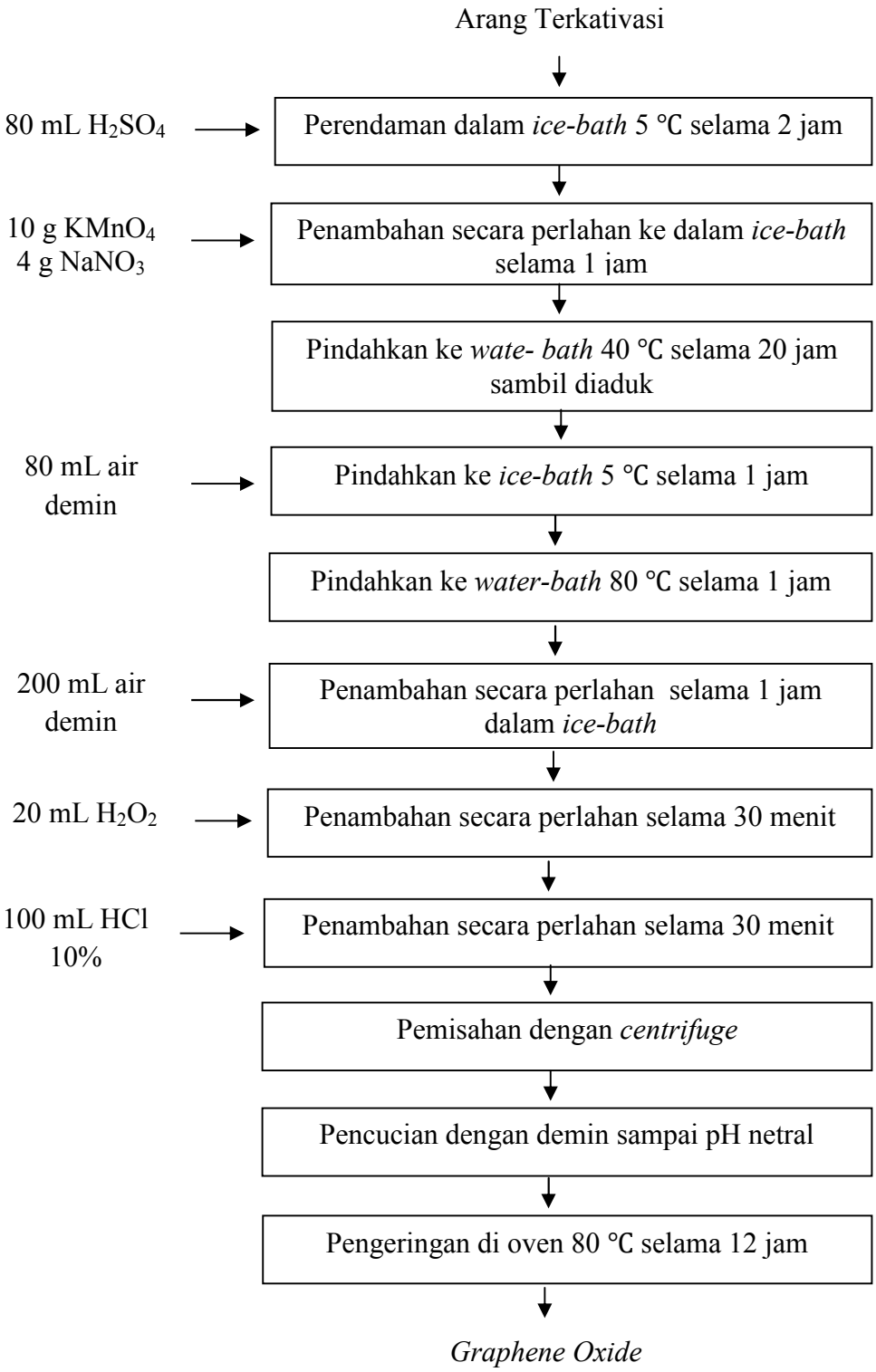
i. Merendam 2 gram arang tempurung kelapa yang telah dikalsinasi didalam 80 mL larutan H_2SO_4 98% dengan pengadukan kecepatan 300 rpm selama 2 jam dalam *ice-bath* yang dijaga suhunya sekitar 5ºC di dalam ruang asam. Perendaman ini bertujuan untuk membentuk ikatan GIC-H_2SO_4 sehingga karbon diharapkan lebih reaktif terhadap oksidator tetapi strukturnya tidak banyak berubah. Setelah *stirring* berjalan selama 2 jam, menambahkan 10 gram kalium permanganat ($KMnO_4$) dan 4 gram $NaNO_3$ sedikit demi sedikit selama 1 jam. Lakukan pengamatan perubahan warna dari coklat kehitaman hingga kehijauan setelah penambahan $KMnO_4$ dan $NaNO_3$ secara bergantian. Proses *stirring* dilakukan selama 1 jam. $KMnO_4$ berperan sebagai oksidator bersama dengan H_2SO_4 dan $NaNO_3$.
ii. Memindahkan sampel ke dalam *water-bath* dengan menjaga temperatur stabil pada suhu 40ºC serta diaduk dengan kecepatan 200 rpm selama 20 jam.
iii. Memindahkan sampel ke dalam *ice-bath* pada temperatur 5ºC. Menambahkan 80 mL air demin dan melanjutkan pengadukan selama 1 jam. Air berperan dalam membantu pengelupasan tumpukan partikel *graphene oxide*.
iv. Memindahkan kembali ke dalam *water-bath* dengan temperatur 80ºC dan menjaga temperaturnya konstan selama 1 jam.
v. Menambahkan 200 mL air demin secara perlahan dan merendamnya dalam *ice-bath* selama 1 jam.
vi. Menambahkan 20 mL larutan asam peroksida (H_2O_2) sedikit demi sedikit hingga tidak terbentuk gelembung (*bubbling*) dan dilakukan *stirring* selama 30 menit. H_2O_2 berperan menghilangkan garam residu yang tersisa

(untuk mengurangi sisa ion MnO_4 dan MnO_2 menjadi mangan sulfat terlarut).

vii. Mencuci larutan dengan 100 mL HCl 10% untuk menghilangkan ion logam. Diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit dan dilanjutkan dengan pengendapan.

viii. Memisahkan endapan dan larutan, serta memindahkan endapan ke dalam tabung *centrifuge*. Mencuci dengan air demin hingga pH netral. Melakukan pemisahan dengan *centrifuge* selama 10 menit.

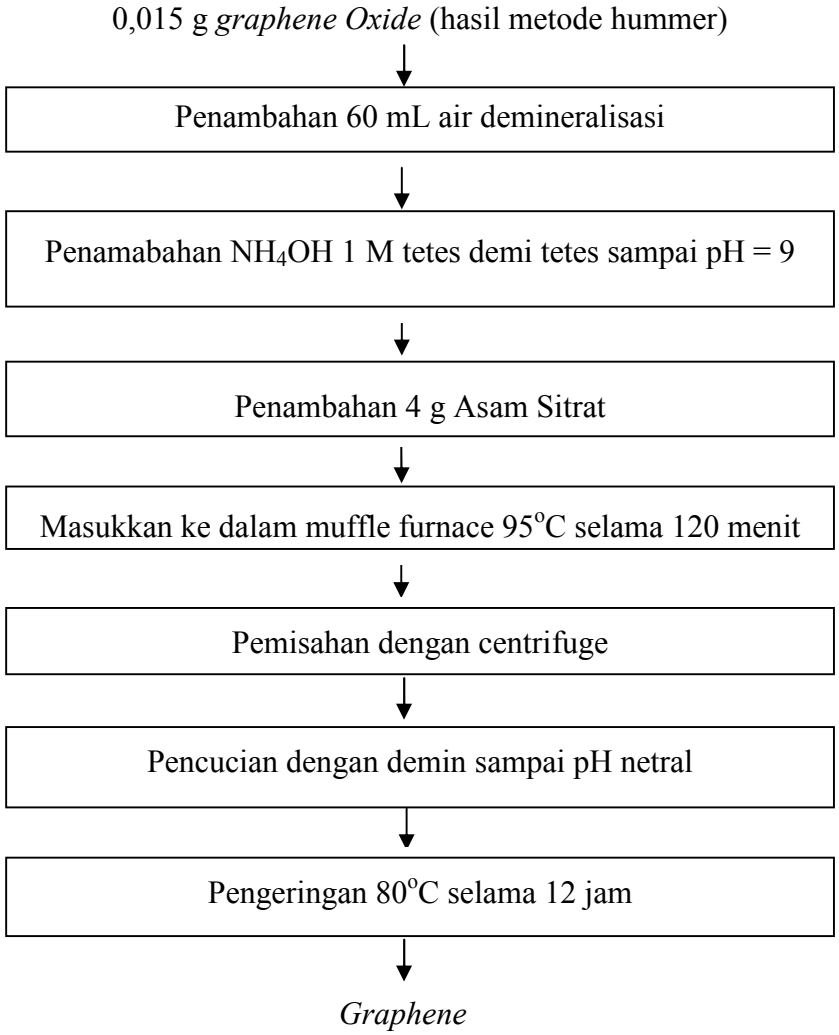
ix. Setelah pH netral, endapan yang terbentuk dikeringkan pada suhu 80ºC selama 12 jam.



Gambar III. 2 Diagaram alir sisntesa *graphene oxide* dengan metode hummer

III.3.1.3. Reduksi *graphene oxide* (Dewayanti, 2018)

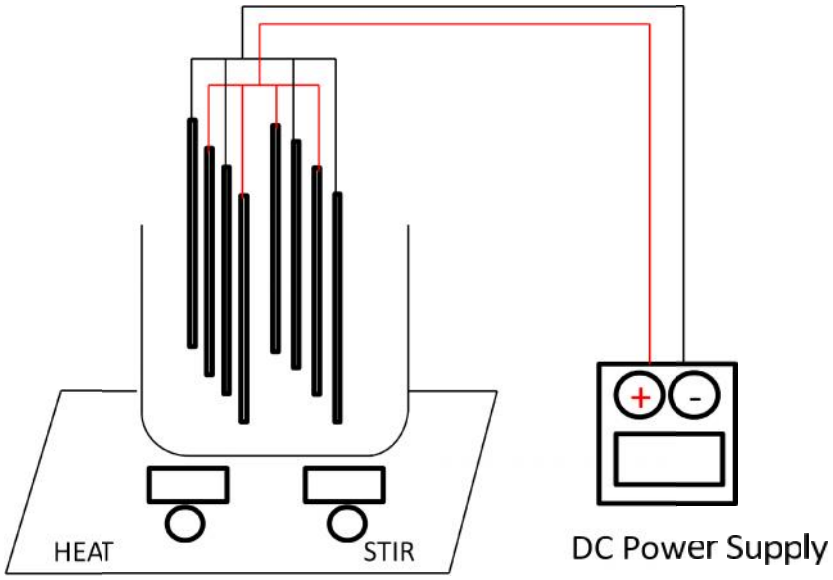
Reduksi *graphene oxide* dilakukan dengan melarutkan 0,015 gram *graphene oxide* yang telah melewati proses Hummer ke dalam 60 mL air demin, ditambahkan NH_4OH 1 M tetes demi tetes hingga pH 9 dan dilakukan penambahan 12 gram asam sitrat, selanjutnya dimasukkan *muffle furnace* dan dioperasikan pada suhu 95℃ selama 120 menit. Kemudian di cuci dengan air demin sampai pH netral dan keringkan 80℃ selama 12 jam. Proses ini bertujuan untuk mereduksi gugus C=O dalam partikel.



Gambar III. 3 Diagram alir reduksi *graphene oxide*

III.3.2. Sintesa F_3O_4 (Puspita dkk, 2019)

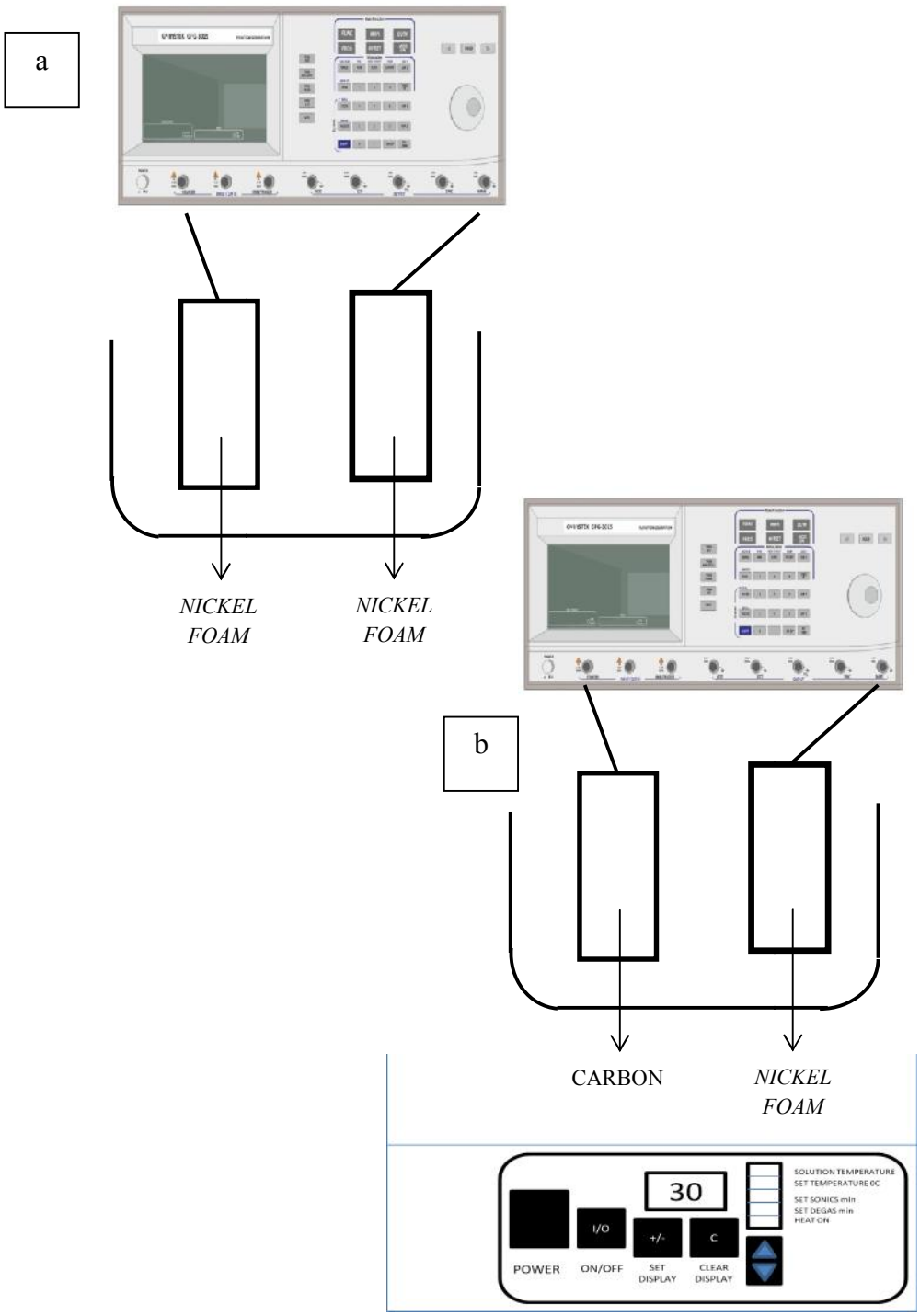
Sintesa nanopartikel Fe_3O_4 menggunakan besi bekas berukuran 11 cm x 3 cm x 1 cm sebanyak 4 pasang dengan jarak antar elektroda adalah 2 cm dan jarak antara celah elektroda 0,2 cm yang di susun mengikuti konfigurasi monopolar selang-seling. Sebelum digunakan, besi bekas direndam dengan larutan HCl teknis selama 20 menit untuk menghilangkan karat-karat yang menempel pada permukaan besi. Kemudian dibilas dengan menggunakan air demin untuk menghilangkan sisa-sisa HCl. Untuk larutan elektrolit digunakan air demin pH 7 dengan penambahan resin anion yang sebelumnya telah diaktivasi dengan menggunakan larutan NaOH 2M. Selanjutnya adalah proses sintesa Fe_3O_4 yang dilakukan dalam air demin 2200 mL pada pH 9 dengan penambahan larutan NaOH 2M tetes demi tetes untuk mengatur pH, kemudian dialiri arus listrik menggunakan *direct current* 25 V selama 3 jam. Setelah itu diendapkan, endapan disaring dan dicuci dengan air demin sampai pH netral untuk menghilangkan sisa NaOH, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 80 ℃ selama 12 jam.



Gambar III. 4 Sintesa Fe_3O_4

III.3.3. Sintesa komposit *graphene*/Fe_3O_4 dengan metode elektroforesis deposisi

Mekanisme sintesa komposit *graphene*/Fe_3O_4 dilakukan pada permukaan substrat *nickel foam* dengan menggunakan PDC. Substrat *nickel foam* yang digunakan memiliki ukuran 5 cm x 2 cm dan tebal 1,115 cm. Tahapan awal sintesa komposit adalah membuat larutan *graphene* dan Fe_3O_4 dengan konsentrasi 1,5 mg/mL yang dilakukan menimbang masing-masing (*graphene* dan Fe_3O_4) sebanyak 0,15 g (150 mg) dan ditambahkan 100 mL air demin, kemudian disonikasi selama 30 menit. Tahapan selanjutnya adalah proses sintesa komposit yang dilakukan pada suhu ruangan dan sonikasi. Dalam pengerjaananya, pembentukkan komposit dilakukan secara bertahap dimana *graphene* dideposisikan terlebih dahulu pada permukaan *nickel foam*, setelah itu partikel Fe_3O_4 dideposisikan pada permukaan *graphene* dengan waktu yang sama. Lapisan tipis yang dihasilkan, kemudian dikeringkan dengan sonikasi pada suhu 50 ℃ selama 30 menit. Variabel yang digunakan untuk proses sintesa komposit *graphene*/Fe_3O_4 yaitu variasi waktu deposisi 10, 15, 20, 25, dan 30 menit. Untuk penggunaan PDC variabel yang digunakan dibuat tetap duty cycle 70%, frekuensi 80 Hz, dan amplitudo 10 V.



Gambar III. 5 Sintesa komposit *graphene*/Fe_3O_4 pada (a) suhu ruangan dan (b) sonikasi

III.3.4. Pengujian performa elektrokatalis (Dewayanti, 2018)

Pengujian performa elektrokatalis komposit *graphene*/Fe_3O_4 dilakukan dengan menggunakan potensiostat-galvanostat. Pengujian yang akan dilakukan meliputi pengujian *cyclic voltametry* dan *linear polarization*. Rangkaian yang digunakan mengikuti sistem tiga elektroda dengan prinsip *half-cell reaction*, yaitu elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda referensi, platina sebagai elektroda pembanding, dan sampel sebagai elektroda kerja. Larutan elektrolit yang digunakan berupa larutan KOH 0,1 M pada kondisi jenuh oksigen. Penjenuhan dilakukan dengan mengalirkan gas oksigen langsung ke dalam labu uji yang berisi larutan KOH 0,1 M selama 30 menit dan kondisi oksigen jenuh dijaga tetap selama pengujian dilakukan.

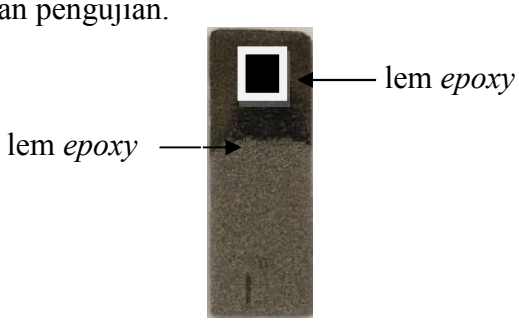
III.3.4.1. Pengujian *graphene oxide*, *graphene*, dan Fe_3O_4

Tahapan preparasi sampel *graphene oxide*, *graphene*, *dan* Fe_3O_4 dilakukan dengan menambahkan PVdF yang berfungsi sebagai perekat, ke dalam sampel dengan perbandingan massa sampel : PVdF = 10 : 1. Selanjutnya menambahkan 1 tetes NMP ke dalam campuran sampel disertai dengan pengadukan hingga terbentuk pasta. NMP berfungsi sebagai pelarut. Kemudian mencetak pasta pada pemukaan *nickel foam* dengan ukuran 1 x 1 cm dan kemudian dikeringkan dalam oven dengan temperatur 45^0C selama 2,5 jam. Setelah itu dilakukan pengujian.

Gambar III. 6 Preparasi sampel *graphene oxide*, *graphene,* dan Fe_3O_4

III.3.4.2. Pengujian komposit *graphene*/Fe_3O_4

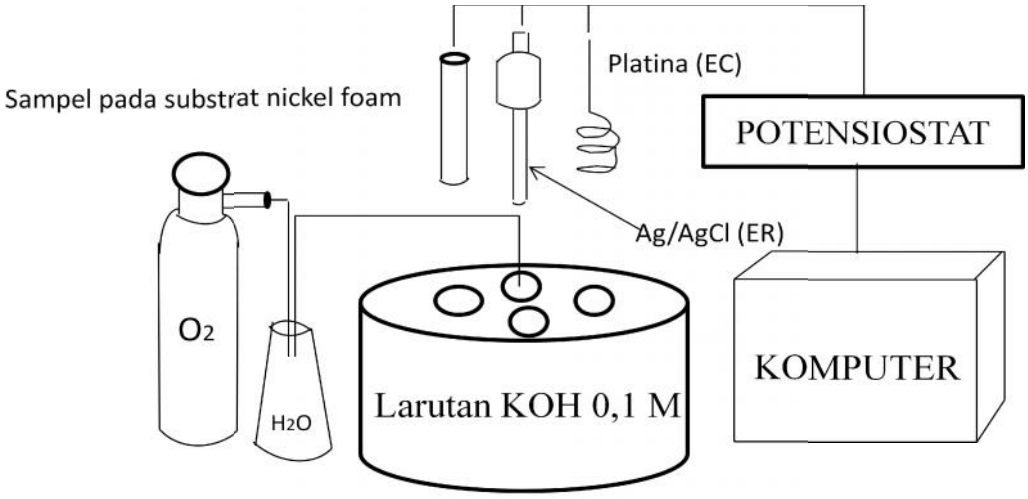
Komposit *graphene*/Fe_3O_4 yang telah terbentuk dari hasil elektroforesis deposisi, di buat ukuran 1 x 1 cm dengan bagian yang lain diberikan lem *epoxy*. Kemudian dilakukan pengujian.



Gambar III. 7 Preparasi sampel komposit *graphene*/Fe_3O_4

a) *Cyclic Voltammetry* (CV) berfungsi untuk mengetahui adanya reaksi reduksi oksigen yang ditunjukkan oleh terbentuknya puncak pada daerah katodik. Pengujian dilakukan pada rentang potensial -1 hingga 1 V (vs Ag/AgCl) dengan *scan rate* 0,1 V/s untuk *graphene oxide*, *graphene*, Fe_3O_4 dan komposit *graphene*/Fe_3O_4.

b) *Linear Polarization* (PL) berfungsi untuk mengkonfirmasi terjadinya reaksi reduksi oksigen pada sampel elektrokatalis. Hasil pengujian ditampilkan dalam bentuk kurva ORR ataupun OER. Pengujian dilakukan pada rentang potensial -1,2 hingga 1,2 V dengan *scan rate* 0,1 V/s.



Gambar III. 8 Skema Alat Potensiostat

III.3.5. Karakterisasi

Partikel yang dihasilkan dari sintesis pada penelitian ini perlu dikarakterisasi untuk mengetahui karakteristik dari masing-masing partikel dan mengetahui pengaruh perbedaan komposisi partikel pada komposit terhadap karakteristiknya. Adapun beberapa karakterisasi yang dilakukan antara lain : *X-Ray Diffraction* (XRD; PANalytical, X'Pert Pro, The Netherlands), *Raman Spectroscopy* (Olypum, XploraPlus), *Surface Area Analyzer* (SAA; Quantachrom tipe NOVA 1200e), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (FEI tipe Inspect S40), *Transtimission Electron Microscopy* (TEM), dan Fourier Transmition Infrarred (FTIR).

a) Analisa gugus fungsi

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR; Thermo Scientific Nicolet iS10) bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam sampel. Analisa ini memanfaatkan penyerapan panjang gelombang cahaya inframerah untuk mengidentifikasi gugus fungsi pada suatu senyawa organik. Analisa dilakukan pada panjang gelombang 500-4000 cm^{-1}.

b) Analisa kristalinitas

X-Ray diffraction digunakan untuk mengetahui kristalinitas pada suatu sampel. Hasil dari pengujian ini akan dibandingkan dengan *Joint Committe on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) yang dimilki oleh masing-masing sampel yang diukur. Untuk partikel yang berbentuk amorf puncak XRD tampak landai, sebaliknya untuk partikel yang berbentuk kristal, puncak yang tebentuk lebih tajam. Hasil yang diperoleh dari pengujian ini kemudian dilakukan analisa *single peak-high score plus* untuk menghitung beberapa parameter kristalografi seperti tinggi tumpukan kristal (Lc), ukuran lapisan kristal (La) dan jumlah lapisan kristal (Nc) dengan menggunakan rumus [25] :

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_1} \qquad (1)$$

$$L_c = \frac{k_1 \lambda}{FWHM \cos_{\theta_1}} \qquad (2)$$

$$L_a = \frac{k_2 \lambda}{FWHM\ cos_{\theta_2}} \qquad (3)$$

$$N_c = \frac{L_c}{d_{002}} \qquad (4)$$

dimana : λ, panjang gelombang radiasi (λ = 0,15401 nm), θ_1 [002] dan [100] posisi puncak difraksi(^{o}), θ_2 [002] posisi puncak difraksi (^{o}), k_1 (k = 0,9), k_2 (k = 1,84), dan *full weight half maximum* (FWHM (rad)).

Raman Spectroscopy (Olypum, XploraPlus) digunakan untuk mengetahui kualitas dari *graphene* yang ditunjukkan melalui D-*band*, G-*band*, dan 2D-*band*. Berdasarkan rasio D-*band* dan G-*band* (I_D/I_G) dapat diketaui level *defect* dari *graphene* yang menentukan kualitas *graphene* yang terbentuk.

c) Analisa surface area

Karakteristik fisik berupa luas permukaan (*surface area*) (m^2/g) dapat diketahui melalui analisa adsorpsi desorpsi isothermis nitrogen pada 77 K menggunakan metode BET (Brunauer-Emmet-Teller) (Quantachrom tipe NOVA 1200e), sedangkan metode BJH (Barrett, Joyner, and Halenda) digunakan untuk mengetahui distribusi ukuran pori.

d) Analisa Morfologi

Morfologi partikel arang aktivasi, *graphene oxide*, *graphene*, dan komposit *graphene*/Fe_3O_4 dapat diketahui berdasarkan pengujian mikroskop elektron *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM Inspect S 40). Hasil interpretasi berkas elektron diamati sebagai struktur mikro material sehingga digunakan dalam analisa morfologi partikel, pori permukaan dan analisis komposisi yang dilakukan dengan EDX.

Transmission electron microscopy (TEM) digunakan untuk analisis struktur *graphene oxide, graphene* dan komposit *graphene*/Fe_3O_4. TEM bekerja dengan dengan 3 macam teknik yaitu: *Imaging* (mendapatkan gambar dari objek), *Diffraction* (mendapatkan pola difraksi untuk menganalisis struktur kristal dari sampel), dan *Spectroscopy* (menganalisis komposisi bahan penyusun).

Halaman ini sengaja dikosongkan

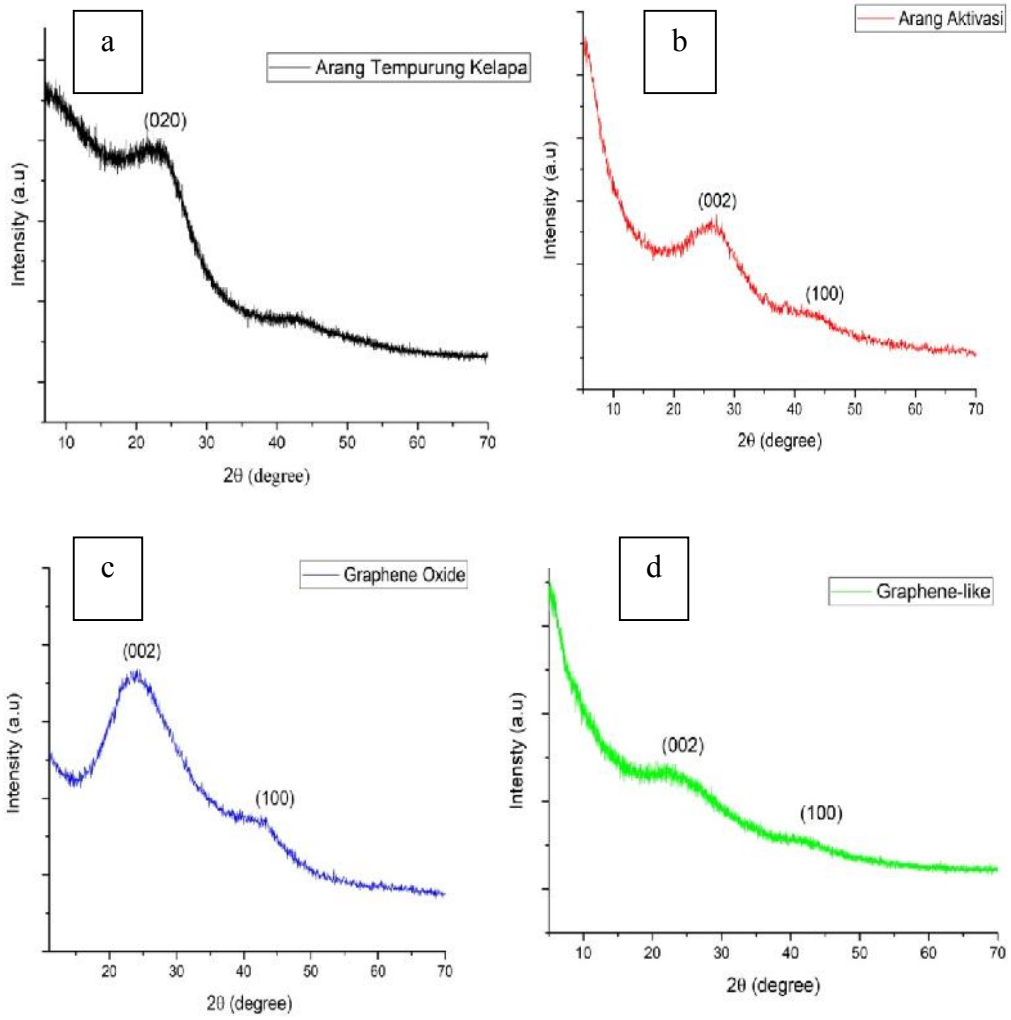
BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

IV.1. Sintesa *graphene-like*

IV.1.1. Karakterisasi Kristalinitas

Karakterisasi kristalinitas dianalisa menggunakan X-ray diffraction (XRD). XRD merupakan alat yang digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal dan fasa dari suatu material dengan memanfaatkan radiasi gelombang elektronik sinar-X. Data XRD berupa intensitas dan besar sudut hamburan sinar (2θ). Berdasarkan pola XRD untuk Gambar IV.1 (a), arang tempurung kelapa menunjukkan adanya puncak pada 2θ = 22,8 (020) dengan intensitas sebesar 1709 dimana puncak yang terbentuk sudah mendekati pola difraksi interlayer karbon yang tersusun secara heksagonal [26]. Arang tempurung kelapa kemudian diaktivasi menggunakan aktivator KOH pada suhu 400 ^{o}C selama 1 jam dan suhu 800 ^{o}C selama 3 jam dalam tubular *furnance* yang dialiri dengan gas nitrogen. Pola XRD yang muncul pada Gambar IV.1 (b) terlihat bahwa adanya pergesaran puncak dari 2θ = 22,8 ke 26,26 (002) dan munculnya puncak baru pada 2θ = 42,26 (100). Pergeseran ini menunjukkan keteraturan struktur karbon dengan meningkatnya intensitas menjadi 2424 pada 2θ = 26,26. Hasil ini sesuai dengan ICDD 00-056-0159 yang menyerupai pola difraksi dari grafit, tetapi peak yang muncul ini masih didominasi oleh struktur amorf [27][13]. Selanjutnya, arang aktivasi di oksidasi dengan menggunakan metode hummer untuk menghasilkan *graphene oxide*. Gambar IV.1 (c) menunjukkan terjadinya pergeseran puncak dari 2θ = 26,26 ke 23,94 dan 43,22. Pergesaran puncak dikarenakan adanya penambahan gugus hidroksil pada *graphene oxide*. *Graphene oxide* selanjutnya direduksi menggunakan asam sitrat dengan metode hidrotermal menghasilkan *graphene-like*. Gambar IV.1 (d) memperlihatkan adanya puncak yang muncul pada 2θ = 23,75 (002) dan 43,41 (100) namun lebih landai dibandingkan dengan puncak pada *graphene oxide* dikarenakan beberapa gugus fungsi dari *graphene oxide* telah tereduksi. Hasil yang diperoleh pada penelitian ini mendekati hasil yang diperoleh dari penelitian yang dilakukan oleh Kartick, dkk [28] yang menunjukkan pola difraksi *graphene* 2θ = 24 dan puncak yang lain muncul pada

2θ = 43,5. Sehingga, dapat dikatakan bahwa pola difraksi yang dihasilkan pada penelitian ini mendekati pola difraksi *graphene-like*.



Gambar IV. 1 Kristalinitas (a) arang tempurung kelapa, (b) arang aktivasi, (c) *graphene oxide*, dan (d) *graphene-like*

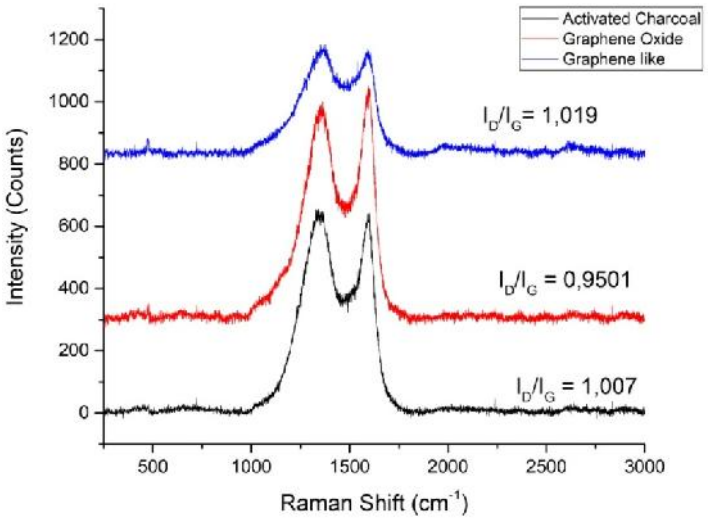
Berdasarkan hasil XRD yang telah diperoleh, dilakukan perhitungan terhadap karakteristik kristalografi dari masing-masing sampel menggunakan *single peak-high score plus analysis*. Dari hasil perhitungan dapat dilihat nilai d_{002} dari arang aktivasi menjadi *graphene oxide* mengalami peningkatan. Hasil ini menunjukkan, adanya gangguan dari karbon aromatik yang berdekatan karena adanya penambahan gugus hidroksil, epoksi, dan karbonil [29]. Setelah itu, jarak antar lapisan dari *graphene oxide* ke *graphene-like* terlihat mengecil, yang menunjukkan telah terjadi pembentukkan *graphene-like* yang berarti beberapa gugus fungsi yang berada pada *graphene oxide* telah terduksi sehingga jarak antar

lapisan mengecil. Perhitungan tinggi tumpukkan kristal (Lc) menunjukkan penurunan untuk arang aktivasi, *graphene oxide*, dan *graphene-like* masing-masing 163,1719; 7,9343 dan 4,7028 nm. Di sisi lain, ukuran lapisan kristal (La) juga mengalami penurunan 350,0169; 17,1431 dan 10,2769 nm. Selain itu, jumlah lapisan kristal (Nc) mengalami penurunan dikarenakan proses reduksi *graphene-like* yang memutus ikatan van der walls pada tumpukkan *graphene oxide* dengan beberapa gugus fungsi dari *graphene oxide* yang telah terputus. Seperti yang diamati, domain kristal (La dan Lc) menurun selama proses reduksi hal ini dikarenakan meningkatnya gangguan struktural selama pembentukkan *graphene-like*[25]. Hasil yang diperoleh ini sesuai dengan pergeseran peak difraktrogam XRD pada Gambar IV.1.

Tabel IV. 1 Karakteristik arang aktivasi, *graphene oxide*, dan *graphene-like* dengan menggunakan analisa *single peak-high score* plus XRD

Sampel	d_{002}	Lc (nm)	L_A (nm)	*Number Layer* (Nc)
Arang Aktivasi	0,3405	163,1719	350,0169	479,2126
Graphene oxide	0,4773	7,9344	17,1431	16,6235
Graphene-like	0,3898	4,7028	10,2769	12,0646

Terbentuknya *graphene-like* juga dianalisa mengunakan Raman *Spectroscopy*. Berdasarkan Gambar IV. 2 terdapat 3 puncak utama yang muncul pada arang teraktivasi, *graphene oxide*, dan *graphene-like* yaitu D-band, G-band dan 2D-band. D-band menyatakan ketidakteraturan yang berasal dari cacat struktural, efek tepi, dan ikatan karbon sp^2 yang menggantung dan merusak simetri dari pembentukkan *graphene-like* yang menunjukkan level *defect*. Sedangkan G-band berkaitan dengan gerakan peregangan bidang antara karbon sp^2 dan 2D-band menunjukkan jumlah layer *graphene-like* yang terbentuk**.**



Gambar IV. 2 Raman *Spectroscopy* arang aktivasi, *graphene oxide*, dan *graphene-like*

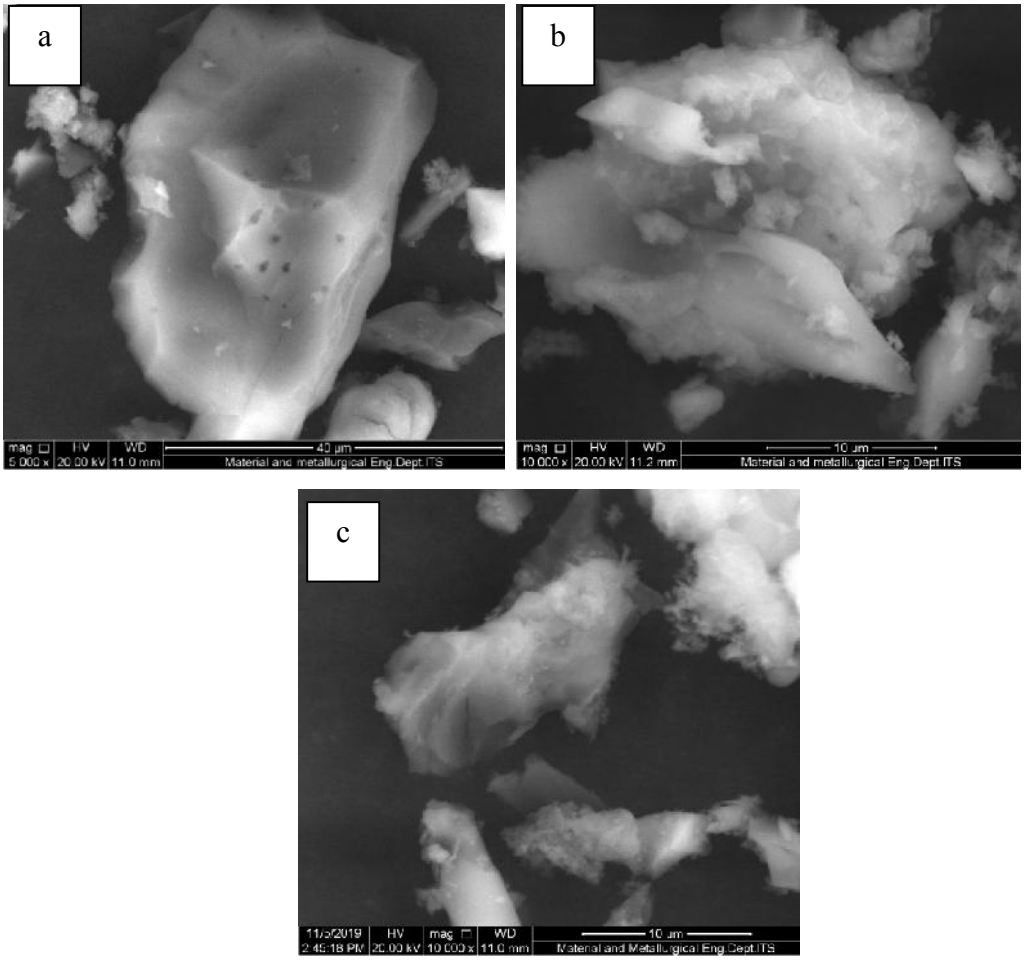
Dari hasil perhitungan I_D/I_G (Tabel IV. 2) dapat dilihat bahwa setelah proses reduksi rasio I_D/I_G meningkat, hal ini disebabkan proses reduksi *graphene oxide* menjadi *grpahene-like* yang memutus ikatan hidrogen dan oksigen terjadi secara acak, sehingga proses penyusunan kembali ikatan heksagonal *graphene-like* menjadi tidak teratur dan terbentuk cacat[25]. Selain itu, peningkatan rasio intensitas I_D/I_G, ini juga menunjukkan penurunan ukuran domain sp^2 *in-plane* dan sebagian struktur kristal yang tidak teratur pada lembaran *graphene-like* namun memiliki jumlah yang lebih banyak. Hasil raman ini sesuai dengan hasil XRD yang ditunjukkan dengan penurunan Lc dan La. Sedangkan untuk puncak 2D-band pada *graphene-like*, terlihat tidak terlalu tajam yang menunjukkan bahwa *graphene-like* yang terbentuk masih multilayer.

Tabel IV. 2 Raman spketra

Sampel	D-band (cm^{-1})	G –band (cm^{-1})	I_D/I_G	2 D-band	L_D
Arang Aktivasi	1353,35	1592,68	1,007		22,98
Graphene oxide	1363,04	1595,14	0,95	2688,38	23,66
Graphene-like	1368,31	1592,68	1,019	2630,52	22,95

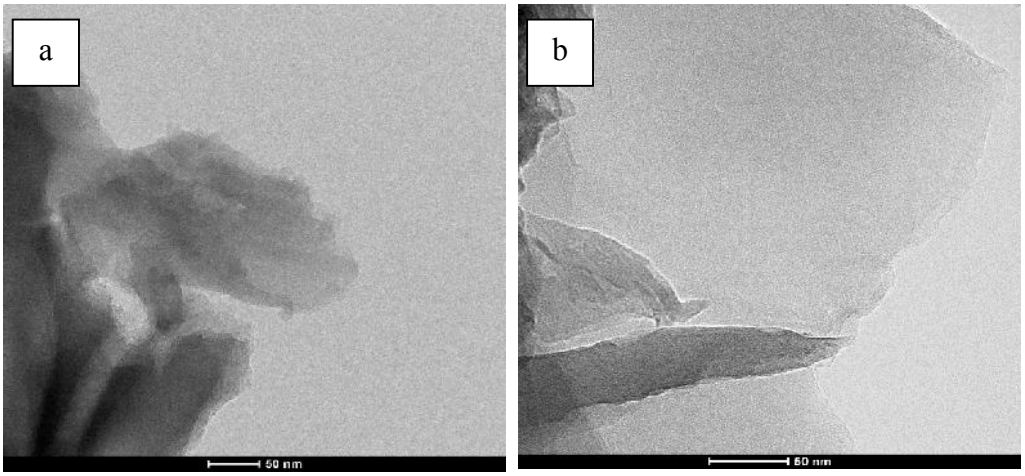
IV.1.2. Karakterisasi Morfologi

Karakterisasi morfologi arang aktivasi, *graphene-oxide*, dan *graphene-like* dianalisa menggunakan SEM. Pada Gambar IV.3 (a) dapat dilihat bahwa arang aktivasi memiliki bentuk morfologi seperti bongkahan yang tebal dengan adanya pori-pori yang terbentuk pada permukaan. Penggunaan aktivator KOH pada suhu dan waktu yang lama akan menghasilkan terbentuknya pori-pori[30]. Pada Gambar IV.3 (b) menunjukkan morfologi *graphene oxide* yang memiliki bentuk yang tidak teratur dengan ukuran yang masih tebal namun, lebih tipis dibandingkan dengan arang aktivasi. Proses reduksi menggunakan metode hidrotermal menghasilkan *graphene-like* dengan ukuran yang lebih tipis dibandingkan *graphene oxide*, namun memiliki ketebalan yang kurang merata. Perubahan bentuk morfologi ini dikarenakan penggunaan asam sitrat sebagai agen pereduksi dan metode hidrotermal yang mampu mereduksi ketebalan dari *graphene-like* dengan cara melebarkan jarak antar lapisan dan melemahkan ikatan *van der walls* antara lapisan sehingga lapisan *graphene-like* menjadi lebih tipis.



Gambar IV. 3 Hasil analisa SEM (a) arang aktivasi perbesaran 5000x, (b) *graphene oxide*, dan (c) *graphene-like* perbesaran 10000x

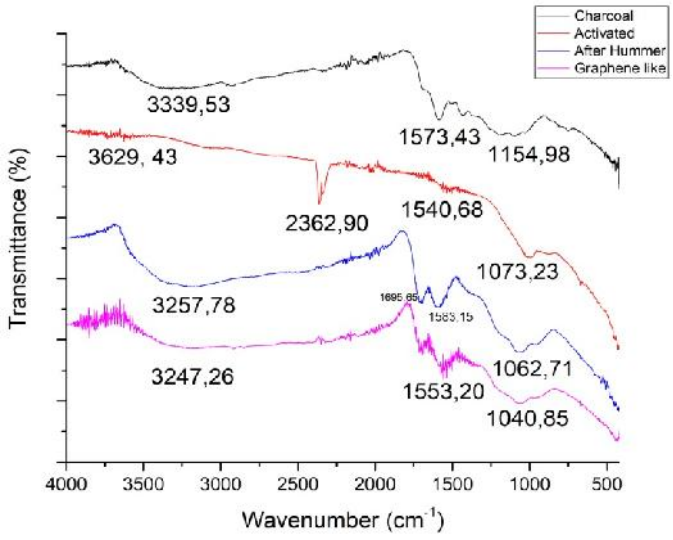
Untuk mendukung pengujian SEM, dilakukan pengujian *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Berdasarkan Gambar IV.4 (a) area gelap menunjukkan struktur nano susun tebal dari beberapa *graphene oxide*. Untuk *graphene-like* (Gambar IV.4 (b)) area gelap yang tebal menunjukkan sejumlah gugus fungsi oksigen. Selain area gelap, terdapat juga luasan area transparan yang jauh lebih tipis pada lapisan *graphene-like* yang telah tereduksi dari pengelupasan tumpukkan lapisan struktur nano *graphene oxide*. Hasil ini sesuai dengan pengujian SEM yang menyatakan belum maksimalnya proses reduksi sehingga *graphene-like* memiliki ketebalan yang merata.



Gambar IV. 4 Hasil pengujian TEM (a) *graphene oxide* dan (b) *graphene-like*

IV.1.3. Karakterisasi Gugus Fungsi dan Luas Permukaan

Karakterisasi gugus fungsi dari suatu senyawa dapat diketahui melalui hasil analisa *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Sampel diletakkan dalam instrumen dengan sumber radiasi inframerah. FTIR secara otomatis membaca sejumlah radiasi yang menembus sampel dengan kisaran frekuensi tertentu dan merekam berapa persen radiasi yang ditransmisikan. Radiasi yang diserap oleh molekul muncul sebagai pita pada spekrum.



Gambar IV. 5 Hasil analisa FTIR arang tempurung kelapa, arang aktivasi, *graphene oxide* dan *graphene-like*

Berdasarkan Gambar IV.5 di atas, sampel arang tempurung kelapa (*raw material*) terdapat 3 puncak yang terbentuk dengan panjang gelombang 3339,53 cm^{-1} yang mengindikasikan gugus fungsi OH, 1573,43 cm^{-1} gugus fungsi C=C, dan 1154,98 cm^{-1} gugus fungsi C-O. Untuk arang aktivasi menunjukkan puncak pada panjang gelombang 3629,43 cm^{-1} gugus fungsi OH^-, 2362,90 cm^{-1} gugus fungsi C-H, 1540,68 gugus fungsi C=C, dan 1073,23 cm^{-1} gugus fungsi C-O. Pada proses aktivasi, jika waktu aktivasi terlalu lama dan suhunya terlalu tinggi, ukuran pori menjadi lebih besar, dan *yield* akan menurun. Dalam proses aktivasi, reaksi utama terjadi[30]:

$$4\ KOH + C \rightarrow K_2CO_3 + K_2O + 2H_2 \qquad (1)$$

Pada suhu di bawah 500℃, penghilangan H_2O (2) dapat terjadi karena adanya kalium oksida, yang dapat mengkatalisis terjadinya gas air (3) dan reaksi transformasi (4), maka karbon dioksida dan kalium oksida dapat menghasilkan kalium karbonat sesuai dengan (5). Selama proses aktivasi, gas hidrogen yang dihasilkan akan dibawa oleh gas N_2 sehingga reaksi dapat terus berlangsung.

$$2KOH \longrightarrow K_2O + H_2O \qquad (2)$$

$$C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO \qquad (3)$$

$$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2 \qquad (4)$$

$$K_2O + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 \qquad (5)$$

Semua senyawa yang terbentuk dari K (K_2O dan K_2CO_3) juga bisa direduksi oleh karbon membentuk K pada temperature lebih dari 700^0C.

$$K_2O + C \longrightarrow 2K + CO \qquad (6)$$

$$K_2CO_3 + 2C \longrightarrow 2K + 3CO \qquad (7)$$

Gas yang dihasilkan selama proses aktivasi dibawa oleh gas N_2 sehingga reaksi dapat terus berlangsung dipermukaan karbon dan meninggalkan pori pada permukaan karbon.

Berdasarkan Gambar IV.5 terdapat gugus fungsi baru pada *graphene oxide* yang ditemukan pada panjang gelombang 3257,78 (OH), 1695,65 (C=O), 1583,15 (C=C aromatik), dan 1062,72 (C-O). Proses pembentukkan *grapahene*

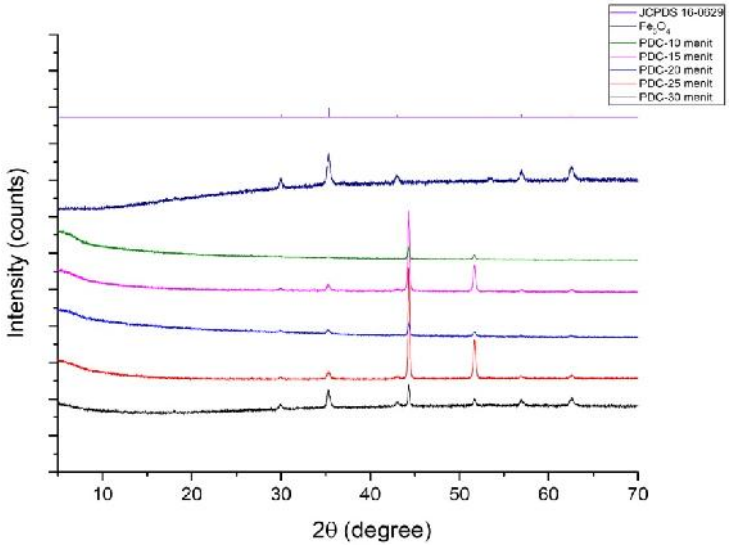
oxide melalui reaksi oksidasi (tahapan hummer termodifikasi) yang berlangsung dalam suasana asam. Reaksi yang terjadi antara arang aktivasi, H_2SO_4, dan $KMnO_4$ menunjukkan indikasi bahwa proses oksidasi grafit telah dimulai yang disebut dengan *Graphite Intercalation Compound* (GIC). Selama proses ini, beberapa gugus fungsi seperti gugus fenol, gugus epoksi, gugus karboksil, dan gugus karbonil terbentuk pada karbon[29]. Terdapat 4 mekanisme reaksi oksidasi oleh senyawa MnO_4^-, H_2SO_4, dan H_2O dalam pembentukkan ikatan karboksil. Pertama adalah pembelaan ikatan rangkap C=C dengan membentuk produk *intermediate manganese cyclic* ester yang akan teroksidasi lebih lanjut menjadi dua ikatan karbonil. Kedua adalah pembelaan oksidatif ikatan rangkap C=C menghasilkan dua asam karboksilat. Ketiga adalah pembelaan oksidatif senyawa keton atau enol menghasilkan satu asam karboksilat dan satu keton. Keempat adalah reaksi hidrolisis yang dikatalisasi oleh asam dari suatu epoksi yang menghasilkan dua ikatan hidroksil[32]. Gugus fungsi ini menyebabkan material bersifat sangat hidrofilik dan mudah terkelupas menjadi *graphene oxide*. Untuk pengujian luas permukaan *graphene oxide* menggunakan N_2 adsorpsi-desorpsi sehingga diperoleh luas permukaan sebesar 210,778 m^2/g dengan *average pore* diameter 3,4 nm. Pada sampel *graphene-like* ditemukan 3 puncak utama yaitu 3247,26 (OH), 1553,20 (C=C) dan 1040,85 (C-O). Berkurangnya ikatan C=O menunjukkan *graphene oxide* telah mengalami proses reduksi menjadi *graphene-like* dengan luas permukaan sebesar 538,69 m^2/g dengan *average pore* diameter 4,93 nm yang termasuk dalam mesopori (2-50 nm). *Graphene-like* yang dihasilkan masih belum optimal sehingga akan mempengaruhi stuktur mikro, struktur kristal dan performa elektrokatalis.

IV.2. Sintesa Komposit *Graphene-like*/Fe_3O_4

IV.2.1. Karakterisasi Kristalinitas

Komposit *Graphene-like*/Fe_3O_4 yang diperoleh dari proses elektroforesis deposisi menggunakan PDC dengan variasi waktu deposisi, telah dilakukan analisa kristalinitas menggunakan XRD. Pada Gambar IV.6 puncak yang terbentuk untuk Fe_3O_4 pada 2θ = 30,1; 35,35; 37,27; 43,15; 53,4; 56,98; dan 62,50 yang berkesesuian JCPDS No. 19-0629 yang menunjukkan bahwa Fe_3O_4 yang

dihasilkan memiliki kristalinitas yang tinggi. Hasil ini sudah sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh puspita, dkk [7]. Untuk struktur kristal Fe_3O_4 dalam *face centered cubic* (fcc) dengan plane plane (220), (311), (222), (400), (511), dan (440). Berdasarkan pengujian XRD untuk komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 puncak yang terbentuk untuk masing-masing variasi waktu adalah 2θ = 30,13; 35,32; 43,11; 44,29; 51,53; 56,98; dan 62,54. Munculnya puncak baru pada 2θ = 44,29 dan 51,53 merupakan puncak dari *nickel foam* yang terikut ketika pengujian. Sedangkan untuk puncak *graphene-like* (sebelumnya telah diketahui pada 2θ = 23,75 dan 43,41), setelah dikompositkan puncak tersebut lebih landai dan telah tertupi oleh partikel Fe_3O_4. Secara keseluruhan hasil ini menunjukkan semakin lama waktu deposisi, tidak terjadi pergeseran peak dari komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 yang dihasilkan karenakan masing-masing dari *graphene-like* dan Fe_3O_4 mempertahankan sifatnya, sehingga terlihat puncak difraksi Fe_3O_4 yang muncul semakin tajam. Puncak Fe_3O_4 yang terlihat lebih tajam didukung oleh hasil SEM-EDX yang terlihat semakin lama waktu deposisi partikel Fe_3O_4 yang menempel semakin banyak (Gambar IV.9).



Gambar IV. 6 Hasil analisa XRD Fe_3O_4 dan komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 dengan variasi waktu deposisi 10, 15, 20, 25, dan 30 menit

Untuk memastikan keberhasilan komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 yang terbentuk, dilakukan analisa terhadap 2θ, FWHM, dan d_{hkl} yang dilakukan menggunakan *single peak-high score* plus XRD. Berdasarkan Tabel IV.3 dapat dilihat bahwa

nilai 2θ tidak mengalami perubahan yang berarti Fe_3O_4 memiliki fasa yang sama sebelum deposisi dan sesudah deposisi sehingga dapat dikatakan variabel waktu deposisi tidak berpengaruh terhadap perubahan fasa Fe_3O_4. Untuk nilai FWHM terdapat perubahan yang dikarenakan perubahan ukuran kristal atau terjadi regangan antar atom akibat elektrodeposisi. Sedangkan nilai d_{hkl} untuk semua variasi waktu deposisi tidak terjadi perubahan yang yang signifikan. Hasil ini menunjukkan, keberhasilan dari komposit yang dihasilkan.

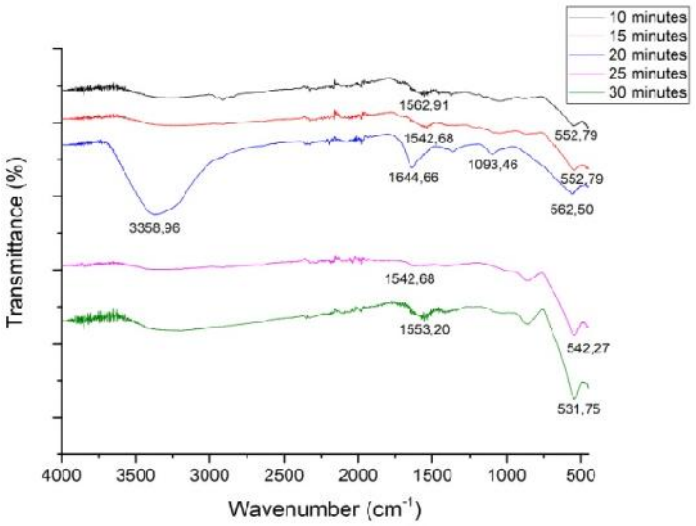
Tabel IV. 3 Karakteristik Fe_3O_4 dan komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 dengan variasi waktu deposisi 10, 15, 20, 25, dan 30 menit menggunakan analisa *single peak-high score* plus XRD

Sampel	2-Theta	hkl	FWHM	d_{hkl}	Identifikasi fasa
Fe_3O_4	35,5	131	0,401	2,5364	Fe_3O_4
Graphene-like/ Fe_3O_4 10 min	35,28	131	0,536	2,5382	Fe_3O_4
	44.24				*Nickel foam*
Graphene-like/ Fe_3O_4 15 min	35.19	131	0,1337	2,5434	Fe_3O_4
	44.28				*Nickel foam*
Graphene-like/ Fe_3O_4 20 min	35.28	131	0,448	2,5429	Fe_3O_4
	44.27				*Nickel foam*
Graphene-like/ Fe_3O_4 25 min	35,41	131	0,3671	2,5382	Fe_3O_4
	44,3				*Nickel foam*
Graphene-like/ Fe_3O_4 30 min	35,3	131	0,3008	2,5446	Fe_3O_4
	44,28				*Nickel foam*

IV.2.2. Karakterisasi Gugus fungsi

Karakterisasi gugus fungsi komposit *graphene-like* dilakukan untuk mengetahui ikatan yang terbentuk antara *graphene-like* dan Fe_3O_4 dalam komposit. Berdasarkan Gambar IV.7 menunjukkan hasil FTIR komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 pada menit ke 10, 15, 25 dan 30 terlihat gugus fungsi yang muncul di OH, C=C dan Fe-O. Hasil ini di dukung dengan penelitian yang dilakukan oleh Hui Lv[11] yang menunjukkan munculnya puncak Fe-O dalam komposit. Sehingga dapat dikatakan proses elektroforesis menggunakan PDC telah berhasil mendeposisikan partikel Fe_3O_4 pada permukaan *graphene-like*. Pada

menit ke 20 terdapat gugus fungsi OH dengan puncak yang sangat tajam C=O, C-O, C=C dan Fe-O. Perbedaan gugus fungsi pada menit ke 20 dikarenakan proses pengeringan yang belum maksimal sehingga masih terdapat banyak air yang menempel pada permukaan komposit *graphene-like*/Fe_3O_4.

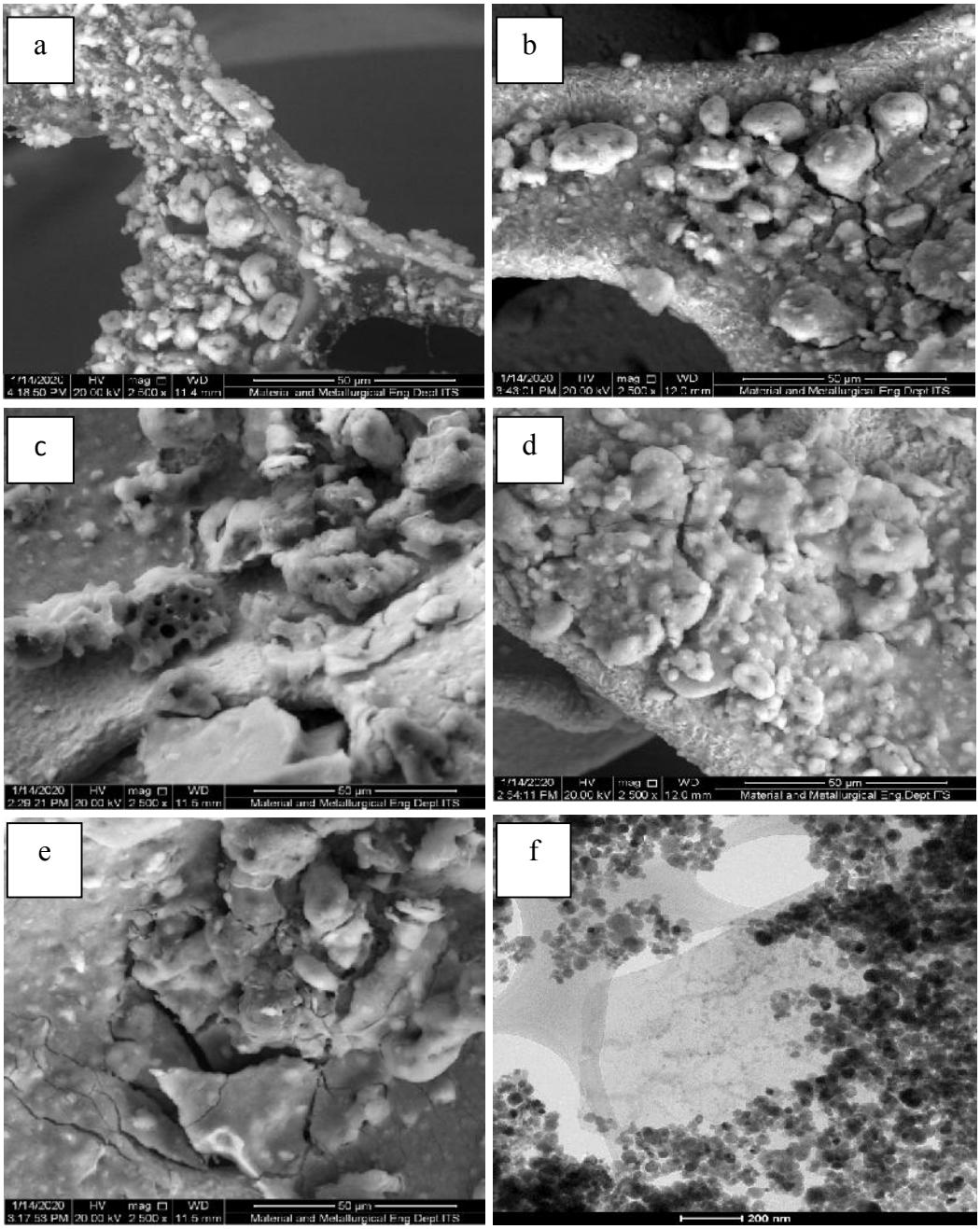


Gambar IV. 7 Hasil analisa FTIR komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 dengan variasi waktu deposisi 10, 15, 20, 25, dan 30 menit

IV.2.3. Karakterisasi Morfologi

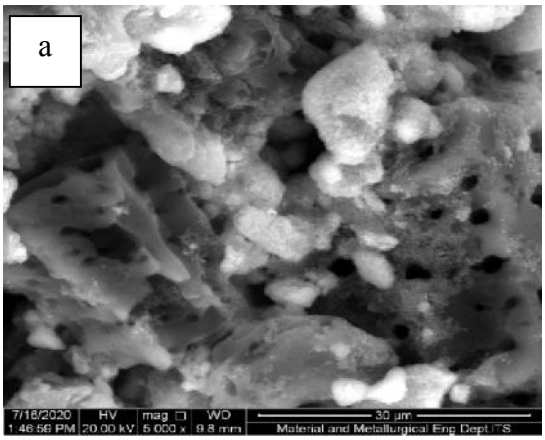
Karakterisasi morfologi dilakukan untuk mengetahui persebaran dari partikel Fe_3O_4 pada permukaan *graphene-like*, posisinya pada substrat *nickel foam* dan komposisi penyusunnya menggunakan SEM-EDX. Pengujian karakterisasi morfologi dilakukan untuk komposit yang dihasilkan dari hasil sintesa pada suhu ruangan dan dengan sonikasi. Berdasarkan Gambar IV.8 (a) menunjukkan bahwa partikel Fe_3O_4 tersebar secara merata pada permukaan *graphene-like*. Untuk Gambar IV.8 (b) dapat dilihat bahwa partikel Fe_3O_4 mulai mengalami algomerasi dengan persebaran yang belum merata. Pada Gambar IV.8 (c)-(e) partikel Fe_3O_4 menumpuk dengan ukuran partikel yang besar dan tebal dengan persebaran yang kurang merata. Hal ini dikarenakan sifat magnetik dari Fe_3O_4 yang membuat partikel saling tarik dan terjadi penumpukkan hanya pada satu titik sehingga partikel terlihat membesar. Hal ini tentu saja mempengaruhi persebaran partikel Fe_3O_4 pada permukaan *graphene-like* menjadi tidak merata. Hasil ini didukung dengan pengujian TEM yang diwakili oleh komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 20 menit seperti Gambar IV. 8 (f) dimana dapat dilihat bahwa partikel Fe_3O_4 tersebar

kurang merata pada permukaan *graphene-like* dengan beberapa partikel Fe_3O_4 lebih menyatu.

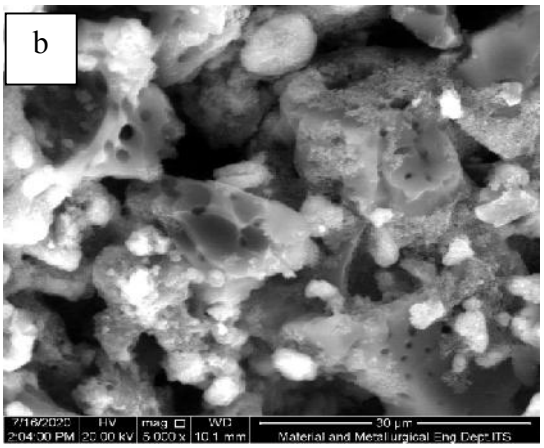


Gambar IV. 8 Hasil analisa SEM komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 dengan variasi waktu (a) 10 menit, (b) 15 menit, (c) 20 menit, (d) 25 menit dan (e) 30 menit perbesaran 2500x (f) hasil TEM komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 20 menit pada suhu ruangan

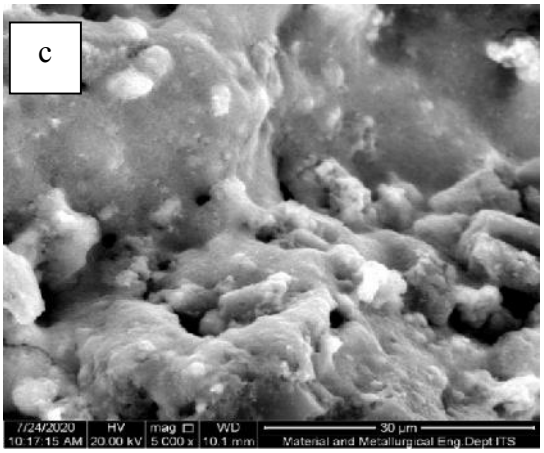
Sintesa komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 juga dilakukan dengan menggunakan sonikasi. Pada Gambar IV.9 (a) dan (b) menunjukkan bahwa partikel Fe_3O_4 telah menempel pada permukaan *graphene-like*, tetapi belum tersebar secara merata. Dari hasil EDX untuk menit ke 10 dan 15 terlihat perbandingan komposisi yang merata antara partikel *graphene-like* dan Fe_3O_4. Sedangkan pada semakin lama waktu deposisi (Gambar IV.9 (c)-(e)) terlihat partikel Fe_3O_4 yang menempel dipermukaan *graphene-like* semakin banyak yang didukung dengan hasil EDX dimana partikel Fe_3O_4 menutupi permukaan *graphene-like* lebih merata, meskipun masih terbentuknya algomerasi. Namun, jika dibandingkan dengan morfologi komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 yang dilakukan pada suhu ruangan, penggunaan sonikasi untuk proses elektroforesis deposisi sintesa komposit mampu mengurangi algomerasi. Hal ini dikarenakan adanya gelombang ultrasonik pada sonikasi mempercepat proses pelarutan partikel dengan prinsip pemecahan reaksi intermolekuler sehingga partikel akan terdispersi secara sempurna[33]. Untuk lebih mengamati persebaran partikel Fe_3O_4 pada permukaan *graphene-like*, dilakukan pengujian TEM yang diwakili oleh komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 20 menit. Gambar IV.9 (f) menunjukkan partikel Fe_3O_4 tersebar merata pada permukaan *graphene-like* dengan bentuk partikel yang seragam.



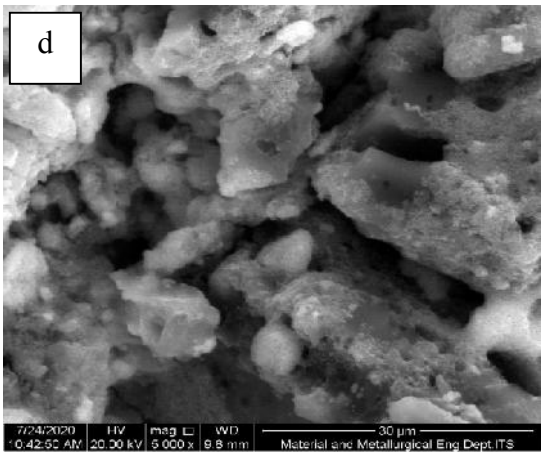
Element	%wt
CK	31,62
OK	18,72
FeK	37,72
NiK	11,94



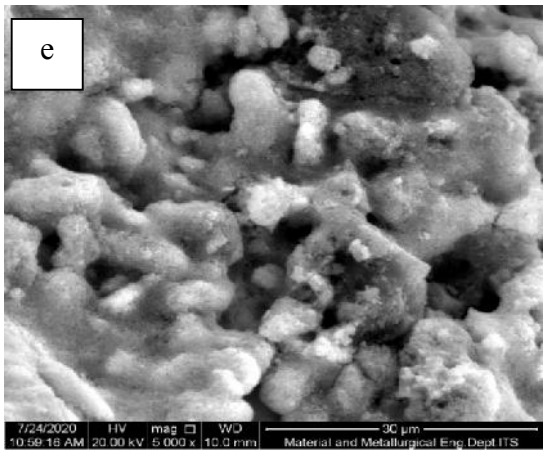
Element	%wt
CK	31,22
OK	22,59
FeK	32,32
NiK	13,87



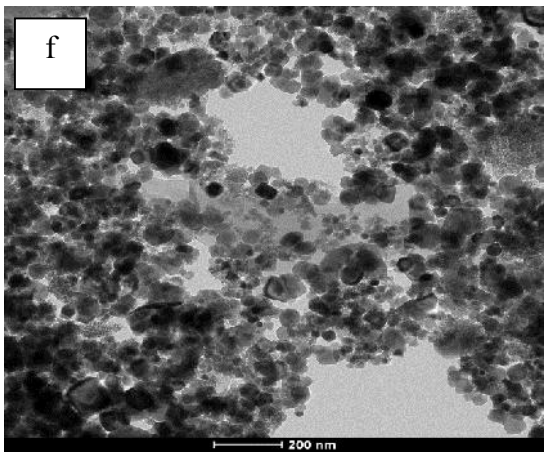
Element	%wt
CK	14,18
OK	33,13
FeK	43,78
NiK	08,91



Element	%wt
CK	27,01
OK	18,21
FeK	40,84
NiK	13,94



Element	%wt
CK	07,88
OK	23,06
FeK	56,59
NiK	12,47



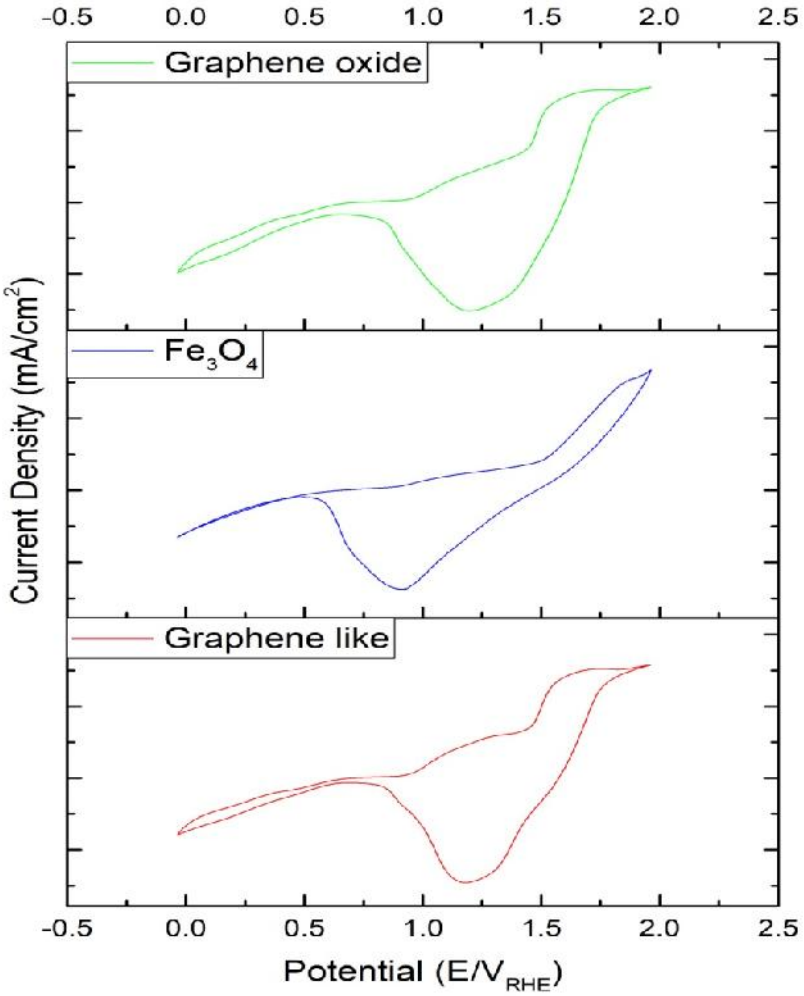
Gambar IV. 9 Hasil analisa SEM-EDX komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 dengan variasi waktu (a) 10 menit, (b) 15 menit, (c) 20 menit, (d) 25 menit dan (e) 30 menit perbesaran 5000x (f) hasil pengujian TEM komposit untuk *graphene-like*/Fe_3O_4 20 menit dengan sonikasi

IV.3. Pengujian Performa Elektrokatalis

IV.3.1. *Cylic Voltammetry*

Pengujian performna elektrokatalis dilakukan dengan menggunakan potensiostat/galvanostat untuk melihat puncak katodik pada kurva *cyclic voltametry* (CV) yang menandakan kemampuan komposit sebagai elektrokatalis. Pengujian CV dilakukan untuk sampel *graphene oxide*, komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 pada suhu ruangan dan sonikasi. Pengujian dilakukan pada *scan rate*

0,1 V/s dengan range -1 hingga +1. Selama pengujian, kami menggunakaan elektroda referensi Ag/AgCl dalam kondisi oksigen jenuh. Nilai yang terukur kemudian dikonversi ke dalam standar *reference hydrogen electrode* (RHE).



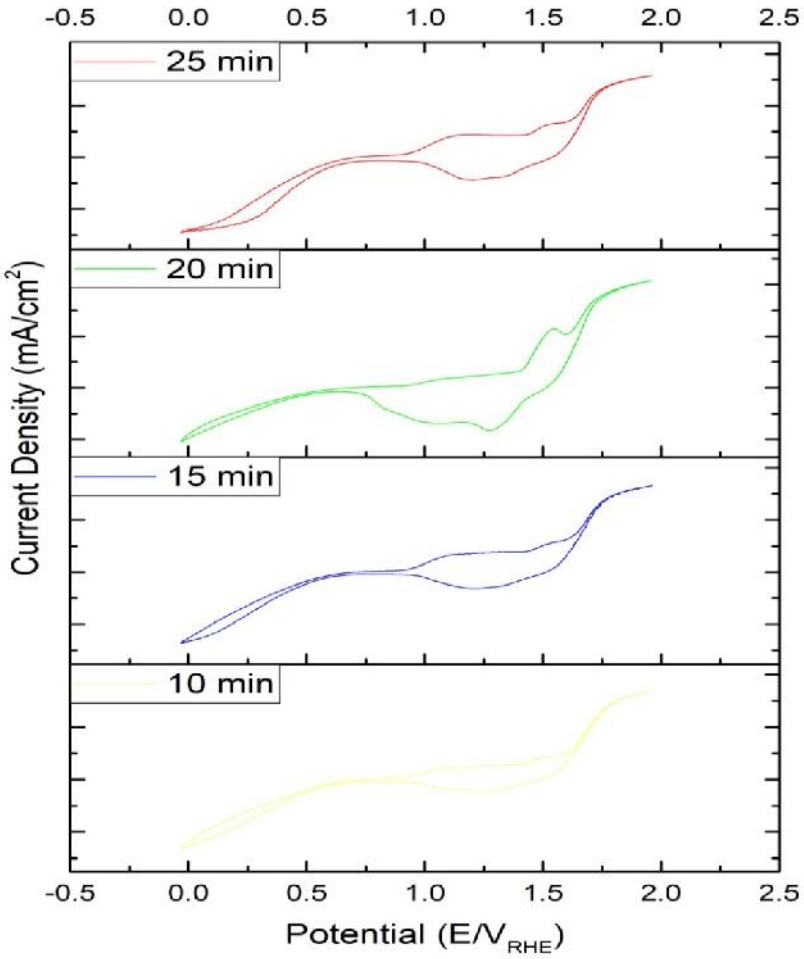
Gambar IV. 10 Kurva *cyclic voltammetry graphene oxide*, Fe_3O_4, dan *graphene-like*

Pada umumnya, reaksi reduksi oksigen mengikuti mekanisme reaksi :

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,4 V SHE
$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0,07 V SHE
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0,87 V SHE

Nilai yang telah diketahui ini, kemudian di konversi ke RHE mengikuti persamaan[34] : $E_{RHE} = E_{SHE} + 0{,}059 \times pH$ sehingga diperoleh nilai 1,167

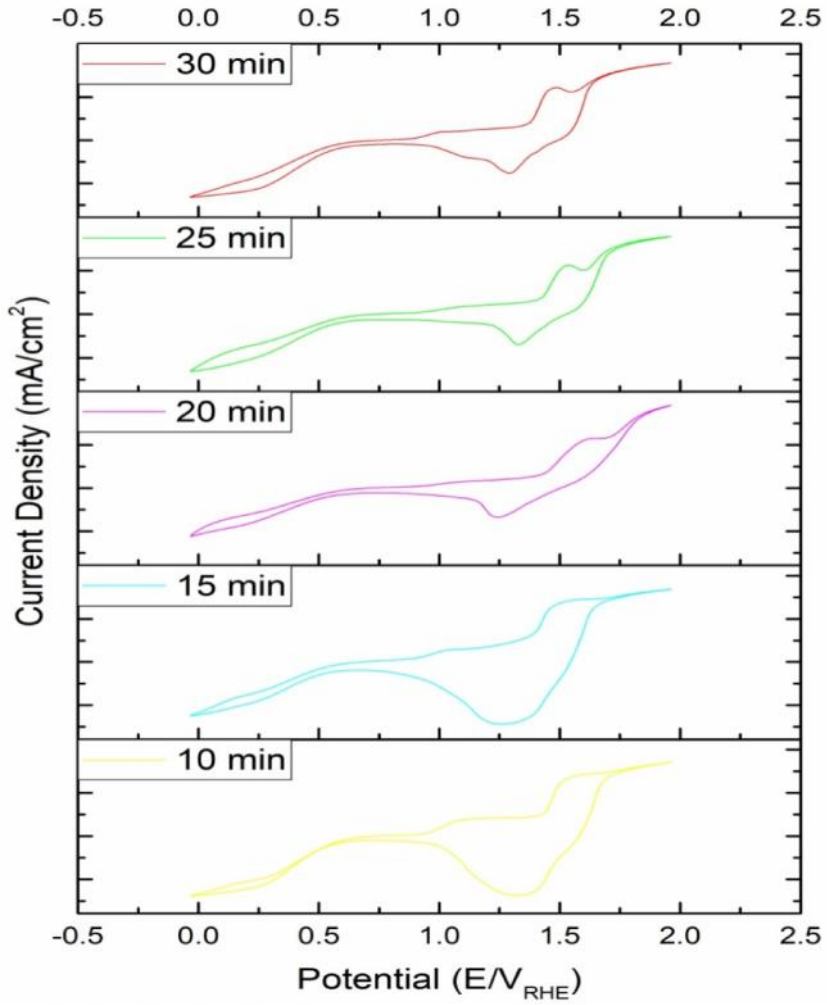
(E/V_{RHE}). Berdasarkan hasil pengujian CV pada Gambar IV. 10 menunjukkan bahwa adanya puncak pada daerah katodik dengan nilai potensial untuk *graphene oxide*, *graphene-like* dan Fe_3O_4 masing-masing sebesar 1,19, 0,919, dan 1,169 (E/V_{RHE}). Hasil yang diperoleh ini, menandakan kemampuan dari masing-masing material yang digunakan dapat sebagai eleketrokatalis.



Gambar IV. 11 Kurva *cyclic voltammetry* komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 dengan variasi waktu 10, 15, 20, dan 25 menit pada suhu ruangan

Berdasarkan Gambar IV.11 (a) dan (b) untuk komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 belum muncul puncak pada daerah katodik. Dalam pengaplikasian sebagai elektroda pada zinc-*air battery*, katoda yang digunakan harus mampu mereduksi oksigen dari udara untuk proses *charge-discharge* dari baterai. Sehingga untuk waktu deposisi 10 dan 15 menit belum dapat memenuhi persyaratan sebagai elektroda. Ketika waktu deposisi dinaikkan menjadi 20 dan 25 menit seperti pada Gambar IV.11 (c) dan (d) terlihat adanya puncak yang terbentuk di daerah katodik

dan anodik. Hasil ini menunjukkan semakin lama waktu, komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 mulai menunjukkan kemampuan sebagai elektroda dengan munculnya puncak di daerah katodik meskipun masih terdapat puncak anodik. Untuk memaksimalkan kemampuan elektrokatalis dari komposit, dilakukan proses elektroforesis deposisi dengan bantuan sonikasi. Hasil pengujian CV dengan sonikasi dapat dilihat pada Gambar IV.12.



Gambar IV. 12 Kurva *cyclic voltammetry* komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 dengan variasi waktu 10, 15, 20, 25, dan 30 menit dengan sonikasi

Pada Gambar IV.12, untuk semua variasi waktu deposisi menunjukkan adanya puncak katodik dengan semakin lama waktu deposisi puncak anodik tidak terlihat. Penggunaan sonikasi selama proses elektroforesis deposisi menyebabkan dispersi partikel lebih merata sehingga partikel yang menempel pada permukaan *nickel*

foam lebih homogen dengan jumlah lebih banyak. Setelah dikompositkan, terjadi pergeseran puncak menjadi lebih besar dibandingkan dengan puncak *graphene-like* dan Fe_3O_4 yang didukung dengan hasil perhitungan *mass activity*. Hasil pengujian menunjukkan, puncak katodik yang muncul pada 10, 15, 20, 25, dan 30 menit masing-masing 1,27; 1,28; 1,24; 1,32 dan 1,26. Kemudian dilakukan pengujian terhadap parameter katalis yaitu *mass activity* (mA). MA adalah besaran arus per satuan jumlah katalis yang bergantung pada jumlah komposit yang digunakan.

Tabel IV. 4 Perhitungan *mass activity graphene-like*, Fe_3O_4 dan komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 dengan variasi waktu 10, 15, 20, 25, dan 30 menit dengan sonikasi

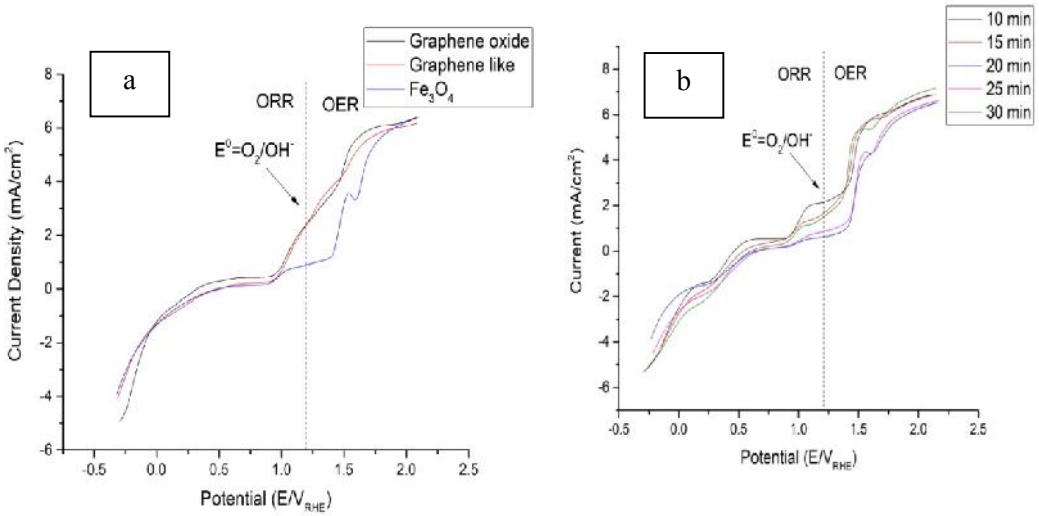
Sampel	MA (mA/mg)
Graphene-like	0,1616
Fe_3O_4	0,0332
Komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 10 min	0,9686
Komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 15 min	0,8335
Komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 20 min	0,4905
Komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 25 min	0,4720
Komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 30 min	0,1996

Berdasarkan perhitungan pada Tabel IV.4 diatas, dapat dilihat bahwa setelah dikompositkan nilai MA mengalami peningkatan dibandingkan dengan *graphene-like* dan Fe_3O_4. Di sisi lain, semakin lama waktu deposisi nilai MA mengalami penurunan. Penurunun ini disebabkan masih terbentuknya algomerasi pada komposit, sehingga menghambat proses reduksi oksigen. Namun secara keseluruhan, hasil ini menunjukkan bahwa pembentukkan komposit berhasil meningkatkan sifat elektrokimia dari material menjadi lebih baik.

IV.3.2. *Linear Polarization*

Pengujian PL dilakukan pada rentang potensial -1,2 sampai dengan +1,2 dengan *scan rate* 0,1 V/s. Hasil pengujian PL berupa kurva yang menunjukkan

daerah ORR (*Oxygen Reduction Reaction*) dan daerah OER (*Oxygen Evolution Reaction*). Daerah dibawah nilai potensial reduksi oksigen merupakan daerah terjadinya ORR sedangkan daerah diatas potensial reduksi oksigen merupakan daerah terjadinya OER.



Gambar IV. 13 Kurva *linear polarization* (a) *graphene oxide, graphene-like,* dan Fe_3O_4, (b) komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 dengan variasi waktu 10, 15, 20, 25 dan 30 menit dengan sonikasi

Dalam proses elektrokatalis untuk reaksi reduksi oksigen di elektroda udara terjadi seperti difusi oksigen dari luar atmosfer ke dalam permukaan katalis, terjadi penyerapan oksigen pada pemukaan katalis, dan transfer elektron dari anoda ke molekul oksigen. Karena mekanisme transfer oksigen yang terjadi ini, maka material elektroda haruslah diperhatikan. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar IV.13, kurva polarisasi *graphene oxide* dan komposit *graphene-like/*Fe_3O_4 bekerja secara aktif, baik untuk ORR dan OER menunjukkan sifat katalis sebagai elektroda bi-fungsional. Hasil ini menunjukkan komposit *graphene-like/*Fe_3O_4 yang dihasilkan dapat digunakan sebagai elektrokatalis untuk ORR.

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB V
PENUTUP

V. 1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa proses elektroforesis deposisi yang dilakukan dalam waktu yang lama membuat partikel mengalami algomerasi. Namun dengan penggunaan sonikasi, pembentukkan algomerasi dapat dikurangi. Untuk performa elektrokatalis dari komposit *graphene*-like/Fe_3O_4 dengan variasi waktu deposisi 10, 15, 20, 25 dan 30 menit telah menunjukkan kemampuan sebagai elektroda *zinc-air battery* dengan muncul puncak kataodik pada 1,27; 1,28; 1,24; 1,32 dan 1,26 (E/V_{RHE}). Sedangkan untuk *mass activity* (MA) terbesar terdapat pada komposit *graphene*-like/Fe_3O_4 10 menit sebesar 0,9686 mA/mg.

V. 2 Saran

Saran yang dapat diberikan untuk penelitian kedapannya adalah

1. Menggunakan sonikasi dalam proses elektroforesis deposisi komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 dengan range waktu deposisi 10-25 menit.
2. Melakukan pengujian lanjutan terhadap kemampuan *charge/discharge* dari komposit *graphene-like*/Fe_3O_4 untuk dapat diaplikasikan pada katoda zinc-*air battery*.

Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR PUSTAKA

[1] C. Xu, B. Li, H. Du, and F. Kang, "Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 4, pp. 933–935, 2012.

[2] M. Rana, S. Mondal, L. Sahoo, P. E. Karthik, and U. K. Gautam, "Emerging materials in heterogeneous electrocatalysis involving oxygen for energy harvesting Emerging Materials in Heterogeneous Electrocatalysis Involving Oxygen for Energy Harvesting," 2018.

[3] X. Zhang, X. G. Wang, Z. Xie, and Z. Zhou, "Recent progress in rechargeable alkali metal–air batteries," *Green Energy Environ.*, vol. 1, no. 1, pp. 4–17, 2016.

[4] K. Wang, P. Pei, Y. Wang, C. Liao, W. Wang, and S. Huang, "Advanced rechargeable zinc-air battery with parameter optimization," *Appl. Energy*, vol. 225, no. May, pp. 848–856, 2018.

[5] N. A. A. Dewayanti, "Sintesis *Graphene*-Like Berbasis Biomassa Tempurung Kelapa Serta Aplikasinya Sebagai Elektroda Pada Metal-Air Battery," 2018.

[6] F. Fajaroh, H. Setyawan, W. Widiyastuti, and S. Winardi, "Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system," *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, no. 3, pp. 328–333, 2012.

[7] P. Nurlilasari, W. Widiyastuti, H. Setyawan, F. Faizal, M. Wada, and I. Wuled Lenggoro, "High-throughput production of magnetite nanoparticles prepared by the monopolar arrangement of iron electrodes in water," *Chem. Eng. Sci.*, pp. 112–120, 2019.

[8] J. Su, M. Cao, L. Ren, and C. Hu, "Fe_3O_4 À *Graphene* Nanocomposites with Improved Lithium Storage and Magnetism Properties," *J. Phys. Chem.*, vol. 115, pp. 14469–14477, 2011.

[9] H. Tju *et al.*, "The Role of *graphene* in Fe_3O_4 / *graphene* Composites on the Adsorption of Methylene Blue and Their Kinetic Study The Role of *graphene* in Fe_3O_4/*graphene* Composites on the Adsorption of Methylene Blue and Their Kinetic Study."

[10] A. Sammaiah, W. Huang, and X. Wang, "Synthesis of magnetic Fe_3O_4 / *graphene oxide* nanocomposites and their tribological properties under magnetic field Synthesis of magnetic Fe_3O_4/*graphene oxide* nanocomposites and their tribological properties under magnetic fi eld," pp. 1–10.

[11] H. Lv, R. Jiang, X. Zhang, J. Wang, and Y. Li, "A Novel litchi-like Fe_3O_4 / *graphene* Composite Catalyst for the Lithium – Air Battery," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, pp. 7622–7630, 2015.

[12] C. Fu, G. Zhao, H. Zhang, and S. Li, "A Facile Route to Controllable Synthesis of Fe 3 O 4 / *Graphene* Composites and Their Application in Lithium-Ion Batteries," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 9, pp. 46–60, 2014.

[13] E. Taer, R. Taslim, A. W. Putri, A. Apriwandi, and A. Agustino, "Activated Carbon Electrode Made From Coconut Husk Waste For Supercapacitor Application," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, pp. 12072–

12084, 2018.
[14] A. S. Lemine, M. M. Zagho, T. M. Altahtamouni, and N. Bensalah, "*Graphene* a promising electrode material for supercapacitors—A review," *Int. J. Energy Res.*, vol. 42, no. 14, pp. 4284–4300, 2018.
[15] J. Guerrero-contreras, "*Graphene oxide* powders with different oxidation degree , prepared by synthesis variations of the Hummers method," *Mater. Chem. Phys.*, 2015.
[16] J. S. Lee *et al.*, "Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 34–50, 2011.
[17] E. Davari and D. G. Ivey, "Bifunctional electrocatalysts for Zn-air batteries," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 2, no. 1, pp. 39–67, 2018.
[18] X. Chen, M. Wang, S. Jia, Y. Ma, and J. Han, "Electrophoretic deposition of *graphene*-based materials: A review of materials and their applications," *J. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 108–120, 2018.
[19] M. Diba, D. W. H. Fam, A. R. Boccaccini, and M. S. P. Shaffer, "Electrophoretic deposition of *graphene*-related materials: A review of the fundamentals," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 82, pp. 83–117, 2016.
[20] S. Alwani, A. Aziz, S. Hisham, and H. Ab, "Short Review : Electrophoretic Deposition (EPD) on Non-Conductive Substrate," *Adv. Mater. Res.*, vol. 489, pp. 1358–1362, 2012.
[21] L. Besra and M. Liu, "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–61, 2007.
[22] samsudin A. Heru Setyawan, Fauziatul fajaroh, Memik Dian Pusfitasari, Minta Yuwana, "A facile method to prepare high-purity magnetite nanoparticles by electrooxidation of iron in water using a pulsed direct current," *ASIA-PACIFIC J. Chem. Eng.*, vol. 9, pp. 768–774, 2014.
[23] H. Karami and H. Babaei, "Electroplating nanostructured hard gold through the pulse galvanostatic method," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 601–614, 2012.
[24] M. Ammam, "Electrophoretic deposition under modulated electric fields: A review," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 20, pp. 7633–7646, 2012.
[25] A. Romero and J. L. Valverde, "Comparative study of different scalable routes to synthesize *graphene oxide* and reduced *graphene oxide*," *Mater. Chem. Phys.*, 2017.
[26] D. N. Jayanti *et al.*, "Defect and Magnetic Properties of Reduced *Graphene Oxide* Prepared from Old Coconut Shell Defect and Magnetic Properties of Reduced *Graphene Oxide* Prepared from Old Coconut Shell," pp. 5–9.
[27] F. M. Wachid, A. Y. Perkasa, F. A. Prasetya, and N. Rosyidah, "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Graphite from Coconut Shell with Heating Process Initial Analysis of Basic Material," vol. 206, pp. 202–206, 2014.
[28] B. Kartick, S. K. Srivastava, and I. Srivastava, "Green synthesis of *graphene*," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 6, pp. 4320–4324, 2013.
[29] G. Shao, Y. Lu, F. Wu, C. Yang, F. Zeng, and Q. Wu, "*Graphene oxide*: The mechanisms of oxidation and exfoliation," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 10, pp. 4400–4409, 2012.

[30] E. Science, “Study on the application of KOH to produce activated carbon to realize the utilization of distiller ’ s grains Study on the application of KOH to produce activated carbon to realize the utilization of distiller ’ s grains,” 2017.
[31] S. Jamilatun, M. Setyawan, S. Salamah, D. A. A. Purnama, and R. U. M. Putri, “Pembuatan Arang Aktif Dari Tempurung Kelapa Dengan Aktivasi Sebelum Dan Sesudah Pirolisis,” *Semin. Nas. Sains dan Teknol.*, no. 0258, pp. 1–8, 2015.
[32] J. H. Kang *et al.*, “Hidden Second Oxidation Step of Hummers Method,” 2016.
[33] B. Delmifiana and A., “Pengaruh Sonikasi Terhadap Struktur Dan Morfologi Nanopartikel Magnetik Yang Disintesis Dengan Metode Kopresipitasi,” *J. Fis. Unand*, vol. 2, no. 3, pp. 2011–2014, 2013.
[34] R. Ma *et al.*, “A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts,” *npj Comput. Mater.*, vol. 5, no. 1, 2019.
[35] Y. Li *et al.*, “Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. May, pp. 1805–1807, 2013.

Halaman ini sengaja dikosongkan

APPENDIKS

1. Konversi Ag/AgCl ke RHE

   RHE = E^0 Ag/AgCl + V (vs Ag/AgCl) + 0,059 pH

   RHE = 0,197 V + V (vs Ag/AgCl) + 0,059 pH

   Pada penelitian ini, digunakan elektrolit 0,1 M KOH

   POH = -log [OH^-]

   pH = 14-POH

   =14-(-log 0,1) = 13

   diperoleh 0,059 pH= 0,059 x 13 = 0,767

   sehingga RHE = 0,197 V + V (vs Ag/AgCl) + 0,767

   = 0,964 + V (vs Ag/AgCl)

2. Perhitungan parameter XRD

   Contoh perhitungan arang aktivasi

   Diketahui :

   λ = 1,5404 Å

   sin θ_1 = 0,2262

   k_1 = 0,9

   k_2 = 1,8

   cos θ_1 = 0,9741

   cos θ_2 = 0,9284

   FWHM = 0,000872 rad

   Ditanya : d_{002}, La, Lc, dan Nc

   Penyelesaian :

   $$d_{002} = \frac{\lambda}{2\ sin\ \theta_1} = \frac{1,5404}{2\ x\ 0,2262} = 3,405\ Å = 0,3405\ nm$$

   $$L_c = \frac{k_1 \lambda}{FWHM\ cos_{\theta_1}} = \frac{0,9\ x\ 1,5404}{0,000872\ x\ 0,9741} = 1631,719\ Å = 163,1719\ nm$$

   $$L_a = \frac{k_2 \lambda}{FWHM\ cos_{\theta_2}} = \frac{0,9\ x\ 1,5404}{0,000872\ x\ 0,9284} = 3500,169 Å = 350,169\ nm$$

   $$N_c = \frac{L_c}{d_{002}} = \frac{163,171}{0,3405} = 479,2126$$

3. Konversi SHE ke RHE

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$ 0,4V Vs SHE

$E_{RHE} = E_{SHE} + 0{,}059\ x\ pH$

= 0,4 + (0,0591 x 13)

= 1,167

4. Berdasarkan referensi Yanguang, dkk [35] dijadikan sebagai standar untuk menentukan daerah potensial reduksi oksigen.

$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0{,}880$

= 0,3 + 0,880

= 1,18

5. Perhitungan *mass activity* untuk komposit *graphene-like*/$Fe_3O_4$10 menit

Diketahui :

massa : 0, 00647 g = 6,47 mg

luas area yang tercelup : 1 cm^2

arus pada 0,9 V = 6,26709 mA/cm^2

Ditanya : *mass activity*

Penyelesaian :

$$Katalis\ loading = \frac{massa}{luas\ area} = \frac{6{,}47\ mg}{1\ cm^2} = 6{,}47\ mg/cm^2$$

$$mA = \frac{i_{0,9\,V}}{katalis\ loading} = \frac{6{,}26709\ mA/cm^2}{6{,}47\ mg/cm^2} = 0{,}9686\ mA/mg$$

RIWAYAT PENULIS

Ervina Rumpakwakra, atau biasa dikenal dengan Ervin, dilahirkan di Ambon pada 3 Mei 1993 dan merupakan anak tunggal. Penulis menempuh pendidikan formal sejak tahun 1998 di SD Kristen Belso A1,2004 di SMP Negeri 1 Ambon, dan 2007 di SMA Negeri 1 Ambon. Setelah lulus dari SMA, penulis meneruskan pendidikan S-1 di Jurusan Kimia, fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pattimura, Ambon pada tahun 2010-2017 dan kemudian melanjutkan pendidikan S-2 di Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. 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 sintesa komposit *graphene*/Fe_3O_4 dengan metode elektroforesisi deposisi sebagai katoda *zinc- air battery*. Penulis dapat dihubungi melalui email : rumpakwakrae@yahoo.com