

BAB IV HASIL PENELITIAN

Secara umum kegiatan yang dilaksanakan sesuai dengan yang telah direncanakan. Untuk pelaksanaan kegiatan ini dilakukan pembagian tahap kerja yaitu: (i) pemusatan kegiatan pada pengujian bahan perekat dan bahan konduktif, menggunakan elektroda karbon dari serbuk kayu karet yang diaktivasi secara kimia, dilakukan dari bulan april-agustus 2011, (ii) kondisi optimum tahap satu dilanjutkan untuk tahap dua dengan cara penambahan bahan rhutenium oksida, direncanakan bulan september hingga desember 2011.

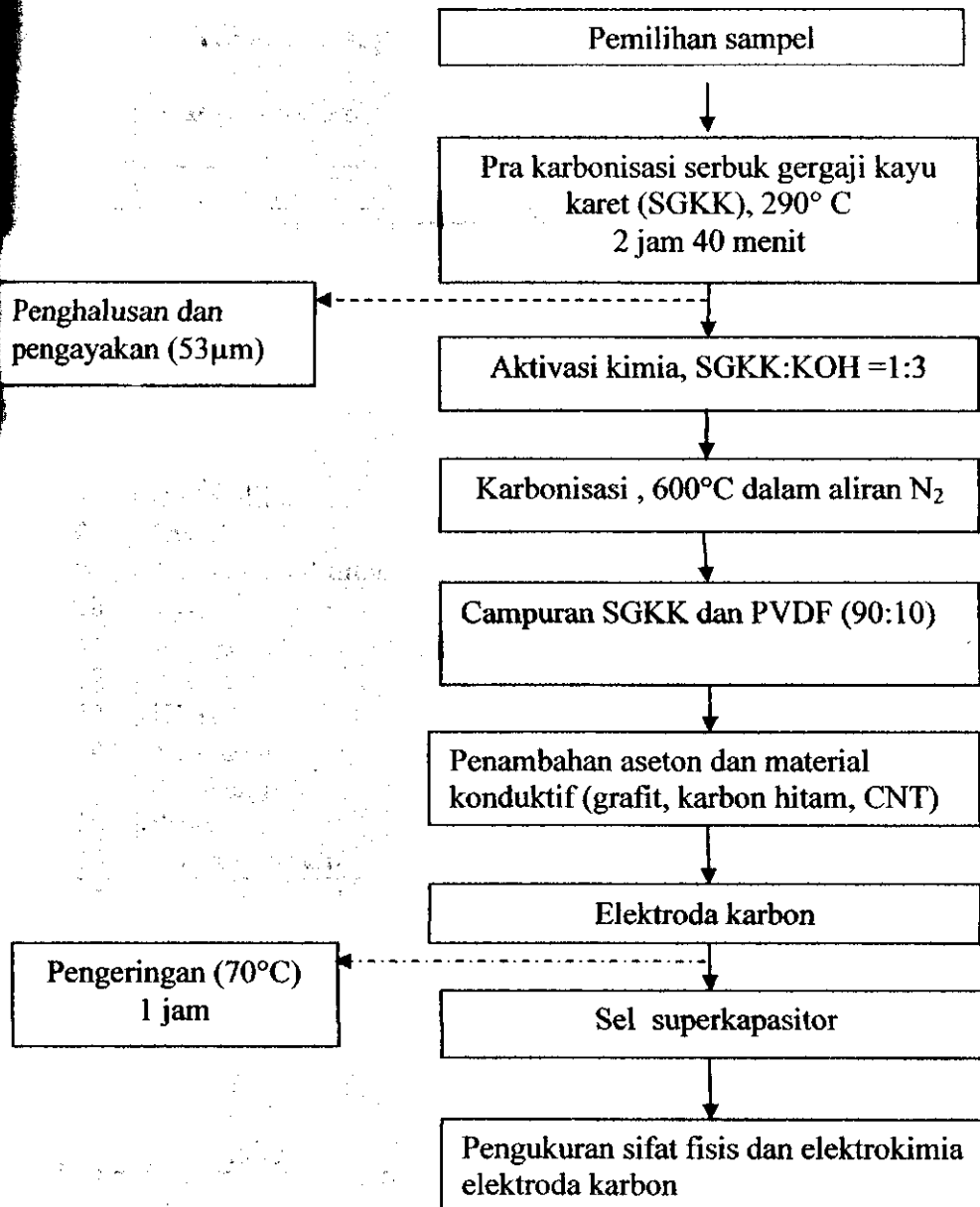
4.1. Kegiatan tahap pertama

Kegiatan tahan pertama dapat dijelaskan dengan diagram alir berikut, pada gambar 4.1. Dari diagram alir di atas dapat dijelaskan, tahap pertama pada penelitian ini adalah pemilihan serbuk gergaji kayu karet (SGKK). SGKK yang digunakan adalah yang berwarna coklat dan telah dijemur hingga masanya konstan. Selanjutnya dilakukan pra-karbonisasi SGKK pada temperatur 290°C selama 2 jam 40 menit dengan menggunakan furnace. SGKK kemudian digiling dan diayak dengan ayakan $53\ \mu\text{m}$ agar didapat butiran yang halus. Selanjutnya dilakukan proses aktivasi kimia menggunakan agen aktivator KOH 1:3. Setelah dilakukan aktivasi masuk pada tahap karbonisasi dengan suhu 600°C dalam aliran gas N_2 . Tahap selanjutnya adalah pembuatan elektroda karbon. Dilakukan pencampuran SGKK dan PVDF dengan perbandingan 90:10 dari massa total, kemudian diaduk di dalam mortar. Pengadukan dilakukan dengan dua cara yaitu (1) dengan menambahkan beberapa tetes aseton dan (2) tanpa menambahkan aseton. Selanjutnya dilakukan pencampuran SGKK, PVDF dan material konduktif dengan perbandingan 85:5:10 menggunakan cara 1. Campuran tersebut dicetak menjadi elektroda karbon berbentuk silinder tipis. Setelah elektroda karbon siap dicetak, dilakukan pengeringan menggunakan oven dengan suhu 70°C . Selanjutnya elektroda karbon dibuat menjadi sel superkapasitor dan dilakukan pengukuran sifat fisis dan elektrokimia

A. Metode Penelitian

Penelitian dilakukan dengan metode eksperimen langsung di laboratorium.

Mekanisme penelitian ini dapat dijelaskan berdasarkan bagan alir sebagai berikut :



Gambar 4.1. Diagram alir Mekanisme Penelitian

B. Alat-alat dan Bahan yang Digunakan

Alat-alat dan bahan yang digunakan dalam penelitian ini dapat dilihat pada tabel di bawah ini:

Tabel 4.1. Alat dan bahan yang digunakan beserta fungsinya

NO	Alat dan bahan	Fungsi
1	2	3
1	Serbuk gergaji kayu karet	Sebagai bahan pembuatan karbon aktif
2	Polyvinilidene Fluoride	Sebagai bahan perekat karbon aktif
3	Grafit	Sebagai campuran karbon aktif
4	Karbon hitam	Sebagai campuran karbon aktif
5	Carbon Nanotubes	Sebagai campuran karbon aktif
6	Furnace	Tempat pra karbonisasi dan aktivasi SGKK
7	Ball milling	Penghalusan sampel
8	Oven	Tempat pengeringan pellet
9	Timbangan digital	Menimbang massa sampel
10	Hydraulic jack	Alat press/ tekan cetakan pellet
11	Mortar	Mengaduk sampel
12	Aseton	Sebagai pelarut
13	KOH	Agen aktivasi
14	Ayakan mikro	Mengayak sampel
15	Cetakan pelet	Membentuk pellet
16	Pinset	Pencepit pellet
17	Cawan porselin	Tempat karbon yang akan di karbonisasi
1	2	3
18	Gelas stainless	Tempat aktivasi
19	Jangka sorong	Menghitung ketebalan dan diameter pellet
20	Solatron	Alat untuk mengukur sifat elektrokimia elektroda karbon
21	H ₂ SO ₄	Sebagai elektrolit
22	Masker	Pelindung
23	Air Suling	Bahan pelarut aktivator

B1. Prosedur Pembuatan

Persiapan Serbuk Gergaji Kayu Karet (SGKK)

Serbuk gergaji yang digunakan untuk penelitian ini adalah serbuk yang bewarna coklat yang biasanya berasal dari batang kayu karet yang sudah tidak produktif lagi. Serbuk



kayu kemudian dijemur agar kadar airnya berkurang. Penjemuran ini dilakukan berulang kali hingga massa serbuk konstan.

Proses Pra-karbonisasi

Proses pra-karbonisasi adalah proses pemanasan serbuk gergaji kayu karet yang dilakukan dalam keadaan vakum pada suhu 290 °C selama 2 jam 40 menit. Kenaikan suhu dari suhu kamar hingga mencapai 290 °C terjadi selama 30 menit, dengan laju kenaikan suhu 8,7 °C/menit. Pada tahap ini dapat terlihat perubahan fisik serbuk sebelum dipanaskan dan sesudah dipanaskan. Pada temperatur (200-280) °C serbuk kayu secara perlahan akan menjadi karbon dan warna karbon tersebut akan menjadi coklat gelap dan mengandung ± 70% karbon. Sedangkan pada suhu 250°-320° C menurut Azmi & Deraman, proses pra-karbonisasi yang dilakukan mengakibatkan massa sampel berkurang 20-40% untuk menghasilkan serabut yang mempunyai sifat swa-merekat (Taer, 2009).

Pra-karbonisasi dilakukan menggunakan furnace (oven pemanas bersuhu tinggi) yang telah diprogram terlebih dahulu pada suhu yang diinginkan. Sebelum SGKK dibakar, SGKK ditimbang terlebih dahulu (m_1). Selanjutnya SGKK dimasukkan ke dalam furnace dalam keadaan vakum selama 2 jam 40 menit dan sebelum SGKK dikeluarkan maka furnace dibiarkan dingin hingga mencapai temperatur kamar. Setelah dilakukan pra-karbonisasi, serbuk tersebut ditimbang kembali sehingga diperoleh m_2 . Hal ini dilakukan karena kemungkinan serbuk setelah dipanaskan akan mengalami penyusutan massa, dimana persentase penyusutan massa dalam persamaan, ditulis sebagai berikut (Prakash Kumar, Shivakamy et al. 2006):

$$\text{Persentase susut massa} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \dots\dots\dots (3.1)$$

dimana: m_1 = massa SGKK sebelum pra-karbonisasi (gr)

m_2 = massa SGKK setelah pra-karbonisasi (gr)

Penghalusan dan Pengayakan

Penghalusan dilakukan dengan menggunakan grinder bertujuan untuk menghasilkan serbuk berukuran rata-rata 2 mm. Selanjutnya serbuk dihaluskan kembali menggunakan ball milling selama beberapa jam. Kemudian serbuk diayak dengan ayakan mikro berukuran 53 µm sehingga diperoleh butiran serbuk ≤53 µm.



Aktivasi Kimia

Aktivasi kimia dilakukan dengan menggunakan agen aktivasi KOH dengan perbandingan berat serbuk dan KOH 1:3. Aktivasi kimia bertujuan untuk memperbesar diameter pori dan meningkatkan luas permukaan.

Karbonisasi

Setelah proses aktivasi kimia, maka dilakukan proses karbonisasi pada suhu 600° C dalam aliran gas N₂. Proses karbonisasi dilakukan untuk menyingkirkan bahan yang bukan karbon yang terkandung dalam serbuk.

B2.Pembuatan Elektroda Karbon

Pencampuran

Pada penelitian ini digunakan PVDF sebagai pengikat antar partikel karbon. PVDF dan SGKK dicampur menjadi satu dengan perbandingan 90:10 dengan massa total 50 mg. Pencampuran dilakukan dengan 2 cara, yaitu:

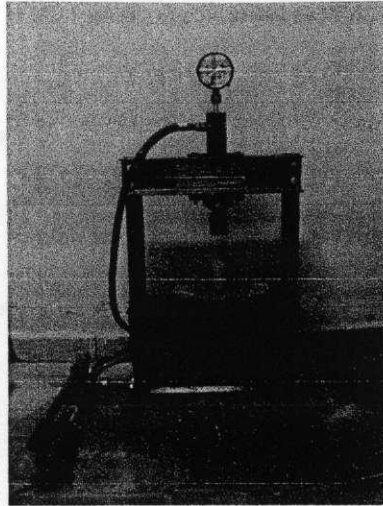
1. PVDF dan SGKK diaduk didalam mortar selama 20 menit dengan menambahkan beberapa tetes aseton.
2. PVDF dan SGKK diaduk didalam mortar selama 20 menit.

Selanjutnya dilakukan pencampuran SGKK, PVDF dan material konduktif dengan perbandingan 85:5:10 menggunakan cara 1. Adapun variasi material koduktif yang digunakan dalam penelitian ini adalah grafit, karbon hitam, dan carbon nanotubes.

Pencetakan Elektroda Karbon

Setelah diaduk merata dengan mortar, campuran SGKK, PVDF dan material konduktif dicetak menggunakan cetakan yang terbuat dari besi. Cetakan ini berbentuk silinder tipis yang tengah nya diberi lubang berdiameter 1,5 cm untuk meletakkan sampel yang akan dicetak. Cetakan kemudian diletakkan di tengah-tengah hydraulic press dan diberi tekanan 6 ton. Pemberian tekanan 6 ton bertujuan agar elektroda karbon yang terbentuk menjadi padat dan tidak mudah pecah.





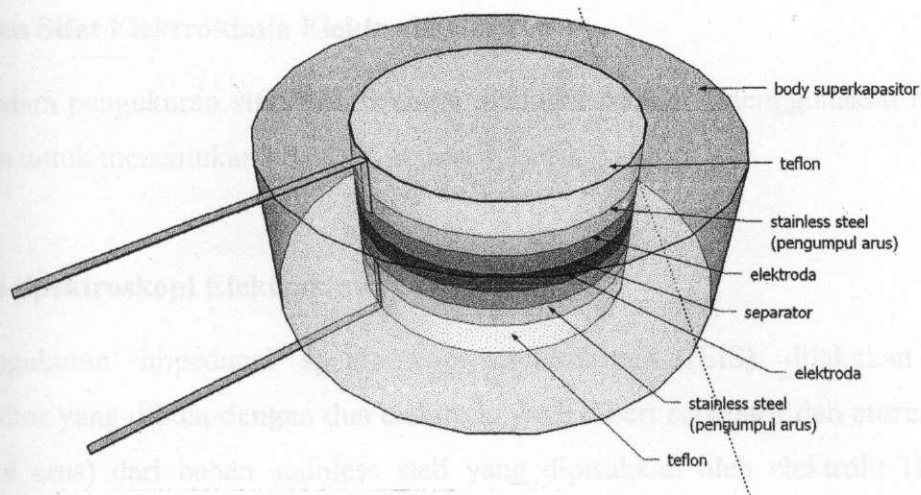
Gambar 4.2. Hydraulic jack press

Pengeringan

Pengeringan dilakukan selama 1 jam dalam oven bersuhu 70°C. pengeringan dilakukan untuk mendapatkan elektroda yang kuat. Setelah selesai tahap ini maka elektroda siap dianalisis.

B3.Pembuatan Sel Superkapasitor

Sel superkapasitor dibuat dalam bentuk lingkaran dengan susunan pengumpul arus, elektroda karbon, separator (membran pemisah), elektroda karbon, dan pengumpul arus. Sebelum elektroda digunakan terlebih dahulu direndam dalam larutan H_2SO_4 selama 24 jam. Bentuk dari sel superkapasitor dapat dilihat pada gambar B.2.



Gambar 4.3. Sel superkapasitor

B4. Pengukuran Sifat Fisis dan Elektrokimia Elektroda Karbon

Pengukuran Densitas

Sampel Elektroda karbon yang berbentuk silinder diukur jari-jari dan tebalnya menggunakan jangka sorong. Kemudian sampel ditimbang massanya dengan timbangan digital. Pengukuran densitas ini dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan 2.1.

Pengukuran Porositas

Untuk menentukan data porositas dilakukan dengan menggunakan teknik serapan gas N_2 menggunakan alat ASAP 2010. Dengan alat ini akan diperoleh nilai luas permukaan BET, volum pori dan diameter pori rata-rata.

Karakterisasi XRD

Difraksi sinar X (XRD) dilakukan pada tiap-tiap sampel untuk menentukan ciri-ciri cristalinity sampel seperti L_c dan L_a .

Karakterisasi SEM

Scanning elektron mikroskopi (SEM) dilakukan pada masing-masing sampel dengan beberapa pembesaran yang berbeda dari 1 K hingga 100 K, hal ini bertujuan untuk melihat distribusi partikel dan ukuran pori yang terbentuk.

Pengukuran Sifat Elektrokimia Elektroda Karbon

Dalam pengukuran sifat elektrokimia dilakukan dengan menggunakan tiga metode pengukuran untuk menentukan nilai kapasitansi spesifik, yaitu:

Impedansi Spektroskopi Elektrokimia (EIS)

Pengukuran impedansi spektroskopi elektrokimia (EIS) dilakukan pada sel superkapasitor yang dibuat dengan dua elektroda yang diberi separator dan current collector (pengumpul arus) dari bahan stainless steel yang dipisahkan oleh elektrolit H_2SO_4 1M. Kemudian dianalisis dengan solartron interface 1286 pada daerah frekuensi 10 kHz sampai dengan 0,01 Hz pada suatu rangkaian terbuka dengan amplitudo tegangan arus bolak balik sebesar 10 mV. Untuk analisa frekuensi dikontrol oleh Zplot.

Voltammogram Siklis (CV)

Pengukuran voltammogram siklis (CV) dilakukan dengan menggunakan suatu alat pengukuran elektrokimia (Solartron interface 1286) dengan sistem dua elektroda. Voltammogram siklis diukur dari potensial antara 0 sampai 1 V dengan variasi laju scan 1,5, 10 dan 50 mV/s yang dikontrol menggunakan Corrware.

D. Hasil yang telah diperoleh

Pada bagian ini dibahas mengenai hasil penelitian dari karakterisasi sifat fisis dan elektrokimia elektroda karbon dari karbon aktif yang berasal dari serbuk gergaji kayu karet (SGKK) diaktivasi menggunakan agen aktivator KOH untuk aplikasi superkapasitor. Karakterisasi sifat fisis dan elektrokimia tersebut meliputi: (1) densitas, (2) porositas, (3) sifat kristal, (4) struktur mikro dan (5) sifat elektrokimia yang meliputi nilai kapasitansi spesifik dan tahanan sel.

D1. Sifat Fisis Elektroda Karbon

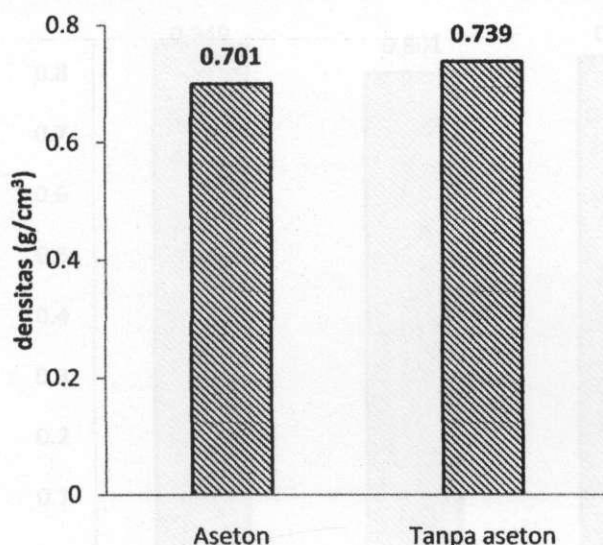
D1.1. Efek Penambahan Aseton Saat Pembuatan pada Nilai Densitas

Penambahan aseton dilakukan pada saat pencampuran SGKK dan PVDF sebelum dicetak menjadi elektroda karbon. Penambahan aseton dilakukan secara bertahap mulai dari



1 tetes sampai dengan 9 tetes. Pada penambahan aseton dari 1 tetes hingga 7 tetes pencampuran tidak terjadi secara merata karena jumlah aseton yang sedikit, sedangkan pada penambahan aseton 9 tetes campuran terlihat basah dan sulit dicetak. Didapatkan campuran yang merata dan mudah dicetak pada penambahan aseton 8 tetes.

Gambar 4.4 memperlihatkan nilai densitas elektroda karbon yang dibuat dengan menggunakan cara 1 dan cara 2 adalah $0,701 \text{ g/cm}^3$ dan $0,739 \text{ g/cm}^3$. Terdapat selisih nilai densitas sebesar $0,038 \text{ g/cm}^3$. Hal ini dikarenakan penambahan aseton bersifat melarutkan PVDF, sehingga terjadi pengurangan massa pada PVDF tetapi sifat merekatnya tetap ada.

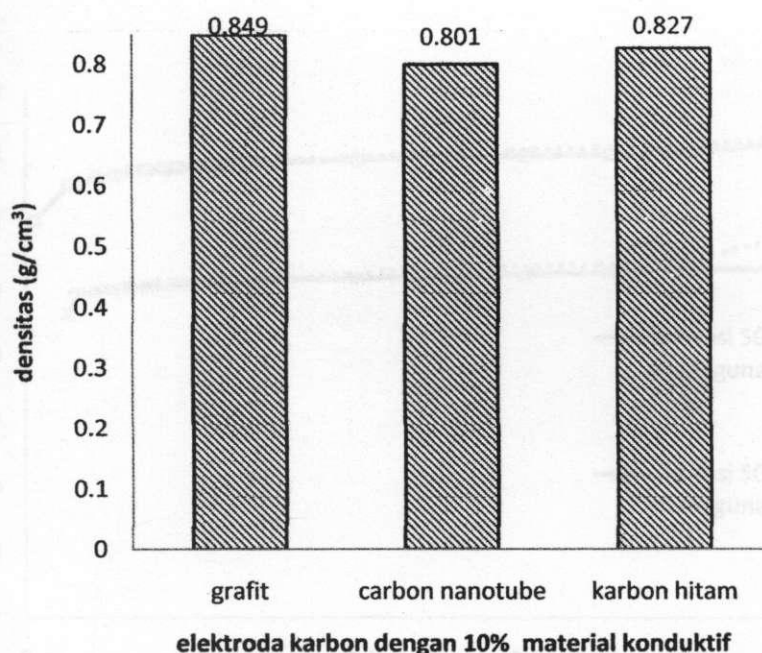


Gambar 4.4. Densitas elektroda karbon berdasarkan cara pembuatannya.

Menurut (Zuhamdi, 2010), densitas elektroda karbon dari SGKK yang telah dikarbonisasi pada suhu 600°C dan diaktivasi dengan menggunakan gas CO_2 pada suhu 800°C tanpa penambahan perekat adalah $0,745 \text{ gr/cm}^3$. Elektroda karbon tersebut memiliki luas permukaan S_{BET} sebesar $733,990 \text{ m}^2/\text{g}$. Pada penelitian ini elektroda karbon dibuat dari SGKK yang diaktivasi secara kimia menggunakan KOH dan didapatkan nilai luas permukaan S_{BET} sebesar $1043,664 \text{ m}^2/\text{g}$ dan nilai densitas yang lebih rendah yaitu $0,701 \text{ g/cm}^3$. Perbedaan nilai densitas disebabkan perbedaan cara aktivasi sehingga menghasilkan perbedaan luas permukaan. Semakin tinggi luas permukaan, maka semakin rendah nilai densitasnya (Taer et al, 2011).

D.1.2. Efek Penambahan Variasi Material Konduktif

Untuk meningkatkan nilai konduktivitas elektroda karbon diberikan penambahan material konduktif. Variasi material konduktif yang digunakan pada penelitian ini adalah carbon nanotube, grafit dan karbon hitam. Elektroda karbon dibuat dengan menambahkan aseton, dengan campuran SGKK, PVDF dan material konduktif dengan perbandingan 85:5:10. Densitas elektroda karbon berdasarkan variasi material konduktif dapat dilihat pada gambar 4.5.



Gambar 4.5. Densitas elektroda karbon berdasarkan variasi material konduktif.

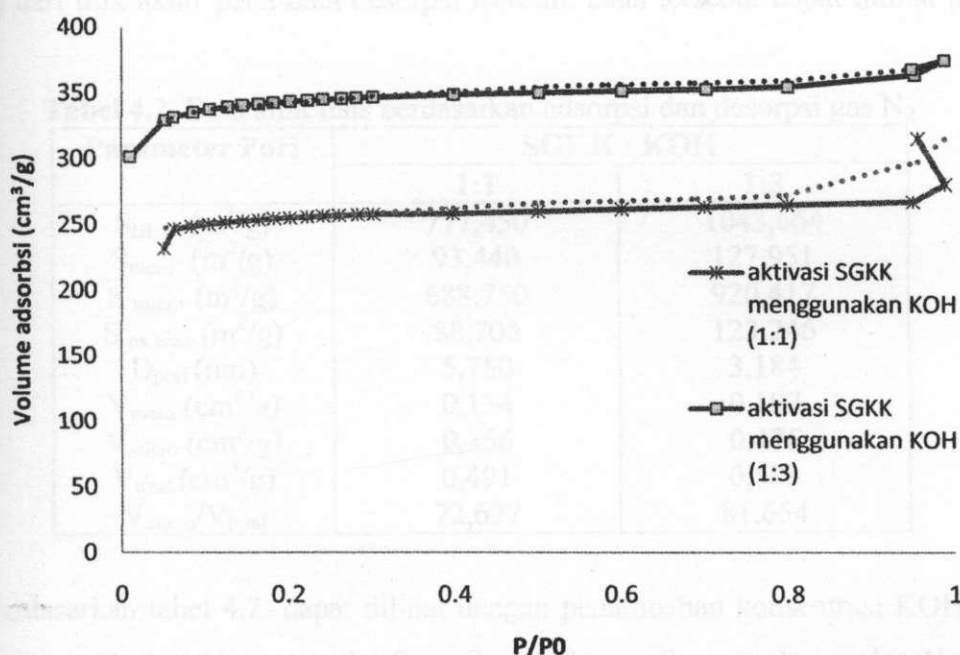
Dari penelitian yang telah dilakukan didapatkan nilai densitas elektroda karbon dengan variasi material konduktif grafit, carbon nanotube dan karbon hitam masing-masing adalah $0,849 \text{ g/cm}^3$, $0,801 \text{ g/cm}^3$, dan $0,827 \text{ g/cm}^3$. Perbedaan nilai densitas campuran disebabkan oleh perbedaan nilai densitas material konduktif itu sendiri, dimana nilai densitas grafit adalah $2,16 \text{ g/cm}^3$, karbon hitam 2 g/cm^3 (Tesner, 2010), dan carbon nanotube $1,4 \text{ g/cm}^3$ (Mintmire, 1992).

Dari ketiga material konduktif tersebut, grafit memiliki nilai densitas yang paling tinggi sehingga penambahan grafit untuk pembuatan elektroda karbon dari SGKK sangat

mempengaruhi nilai densitas elektroda karbon. Untuk data lengkap nilai densitas dapat dilihat pada lampiran 1.

D.1.3. Adsorpsi Gas N_2 untuk Menentukan Luas Permukaan Karbon Aktif dari SGKK

Gambar 4.3 menjelaskan tentang hubungan volume serapan terhadap tekanan relatif gas N_2 , dengan variasi perbandingan massa SGKK dan KOH 1:3 dan



Gambar 4.6. Hubungan volume adsorpsi dan tekanan relatif gas N_2

Berdasarkan gambar 4.6, hubungan antara volume adsorpsi terhadap tekanan relatif dari gas N_2 menyatakan bahwa kurva cenderung mengikuti adsorpsi isotherm tipe I menurut klasifikasi data IUPAC (sing et al, 1985). Adsorpsi isotherm tipe I memperlihatkan adsorpsi satu lapisan (monolayer) maupun adsorpsi beberapa lapisan (multilayer) yang merupakan karakteristik material mikropori yang menunjukkan dataran tingginya hampir sama rata pada perubahan tekanan relatif (Leofanti et al, 1998). Hasil ini juga menunjukkan bahwa sampel tidak banyak mengandung mesopori dan makropori. Berdasarkan kurva dapat dilihat bahwa jumlah volume adsorpsi gas N_2 pada campuran SGKK dan KOH 1:3 lebih besar daripada volume serapan gas N_2 pada campuran SGKK dan KOH 1:1 yang artinya campuran SGKK

dan KOH 1:3 memiliki luas permukaan yang tinggi dibandingkan campuran SGKK dan KOH 1:1. Semakin besar luas permukaan dari suatu pori maka akan menyebabkan adsorpsi dari gas N₂ juga akan semakin meningkat (Zhao et al, 2007).

Hasil dari pengukuran adsorpsi dan desorpsi gas N₂ dapat pula menentukan sifat fisis dari elektroda karbon berdasarkan bentuk parameter pori, diantaranya: luas permukaan spesifik dengan metoda BET (S_{BET}), luas permukaan mesopori (S_{meso}), luas permukaan mikropori (S_{micro}), volume mikropori (V_{mikro}), volume mesopori (V_{meso}) dan volume total (V_{total}) yang dapat dihitung dengan menggunakan metoda t-plot pada tekanan relatif (p/p_0), serta diameter pori rata-rata dapat diperoleh menggunakan metoda BJH (Barrett-Joiner-Halenda) dari titik akhir pada data desorpsi isoterm. Data tersebut dapat dilihat pada tabel 4.2.

Tabel 4.2. Data sifat fisis berdasarkan adsorpsi dan desorpsi gas N₂

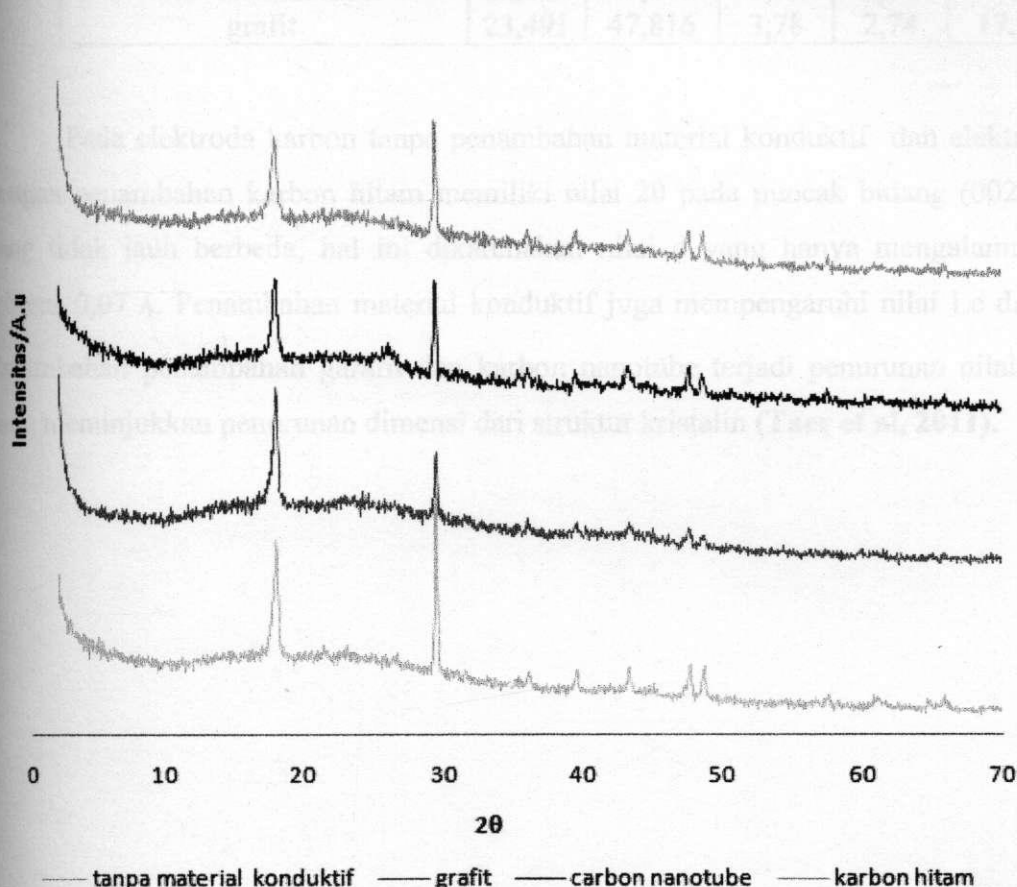
Parameter Pori	SGKK : KOH	
	1:1	1:3
S_{BET} (m ² /g)	777,450	1043,664
S_{meso} (m ² /g)	93,440	127,951
S_{micro} (m ² /g)	688,750	920,417
$S_{ex\ area}$ (m ² /g)	88,700	123,246
D_{pori} (nm)	5,750	3,184
V_{meso} (cm ³ /g)	0,134	0,107
V_{micro} (cm ³ /g)	0,356	0,476
V_{total} (cm ³ /g)	0,491	0,583
V_{micro}/V_{total}	72,627	81,654

Berdasarkan tabel 4.2. dapat dilihat dengan penambahan konsentrasi KOH terhadap SGKK menyebabkan peningkatan nilai S_{BET} , S_{meso} , S_{micro} , $S_{ex\ area}$, V_{meso} dan V_{micro} , tetapi peningkatan nilai ini juga diikuti dengan penurunan nilai diameter pori (D_{pori}) dan V_{meso} . Dari perubahan nilai tersebut dapat dijelaskan, ketika konsentrasi KOH ditambah maka diameter pori (D_{pori}) akan mengecil, sehingga sebagian besar pori yang berukuran mesopori akan berubah menjadi mikropori (Pandolfo et al, 2006). Hal ini menyebabkan meningkatnya volume mikropori (V_{micro}) sedangkan volume mesopori (V_{meso}) menurun. Peningkatan volume mikropori (V_{micro}) juga meningkatkan nilai luas permukaan karbon aktif.

D.1.4. Sifat Kristalin Elektroda Karbon Menggunakan Difraksi Sinar X (XRD)

Gambar 4.7 menunjukkan pola XRD untuk empat variasi elektroda karbon. Pada gambar tersebut terdapat puncak yang lebar untuk bidang (002) dan (100) yang sesuai untuk struktur

karbon muncul di keempat pola XRD tersebut yaitu. Puncak pada bidang (002) dan (100) dapat terlihat jelas dalam program origin pada lampiran 7. Puncak pertama berada pada sekitar sudut 2θ 20° dan puncak kedua pada 40° . Pada gambar 4.4 juga terlihat munculnya puncak-puncak tajam pada daerah puncak lebar yang disebabkan oleh adanya SiO_2 dalam elektroda, yang umumnya ditemukan dalam bahan baku biomassa (Taer et al, 2011).



Gambar 4.8. Pola XRD elektroda karbon

Dari data XRD yang diperoleh, ditentukan nilai parameter kisi dari elektroda karbon seperti diameter kisi (d) dengan menggunakan persamaan 2.9 dengan panjang gelombang $1,54 \text{ \AA}$, tinggi lapisan kisi (L_c) dan lebar lapisan kisi (L_a) menggunakan persamaan 2.10 dan 2.11. Untuk nilai θ dan β diperoleh dengan melakukan fitting pada pola difraksi sinar X dengan menggunakan program Origin yang dapat dilihat pada lampiran 7. Setelah dilakukan fitting didapatkan nilai d , L_c , dan L_a untuk masing-masing elektroda karbon yang diperlihatkan pada tabel 4.3.

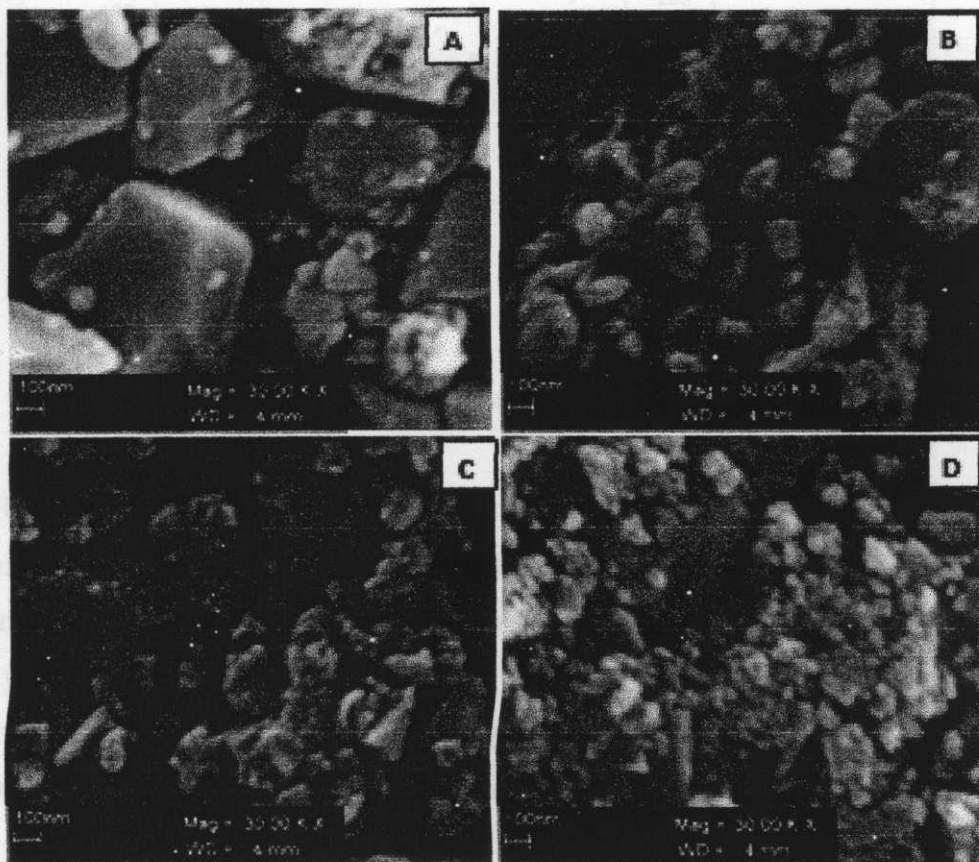
Tabel 4.3. Parameter kisi sampel berdasarkan hasil XRD

Sampel	2 θ		d (Å)	Lc (Å)	La (Å)
	002	100	002	002	100
Tanpa material konduktif	24,227	43,869	3,66	3,82	23,60
Karbon hitam	24,784	43,464	3,59	2,51	44,46
Carbon nanotube	22,662	43,305	3,92	3,32	14,75
grafit	23,491	47,816	3,78	2,74	17,56

Pada elektroda karbon tanpa penambahan material konduktif dan elektroda karbon dengan penambahan karbon hitam memiliki nilai 2θ pada puncak bidang (002) dan (100) yang tidak jauh berbeda, hal ini dikarenakan nilai d yang hanya mengalami penurunan sebesar 0,07 Å. Penambahan material konduktif juga mempengaruhi nilai L_c dan L_a . Pada penambahan penambahan grafit dan karbon nanotube terjadi penurunan nilai L_c dan L_a yang menunjukkan penurunan dimensi dari struktur kristalin (Taer et al, 2011).

D.1.5. Struktur Mikro Elektroda Karbon Menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM)

Pada gambar 4.9 ditunjukkan SEM mikrograf dari sampel dengan campuran yang berbeda pada pembesaran 30.000 kali. Gambar A menunjukkan campuran SGKK dan PVDF, gambar B menunjukkan campuran SGKK, PVDF, dan carbon nanotube, gambar C menunjukkan campuran SGKK, PVDF, dan grafit, dan gambar D menunjukkan campuran SGKK, PVDF, dan karbon hitam. Pada gambar A ukuran dan batas antara partikel terlihat jelas, yang ditunjukkan dengan adanya banyak rongga. Gambar B memperlihatkan batas antar partikel karbon tidak lagi terlihat, ini disebabkan oleh partikel carbon nanotube yang telah menutupi rongga. Hal yang sama juga juga dapat diamati pada gambar C dan D, dimana batas anatara partikel karbon telah ditutupi oleh grafit dan karbon hitam. Akan tetapi, pada gambar D ukuran partikel karbon hitam terlihat lebih kecil dari grafit sehingga batas antara partikel hampir terisi dengan penuh.

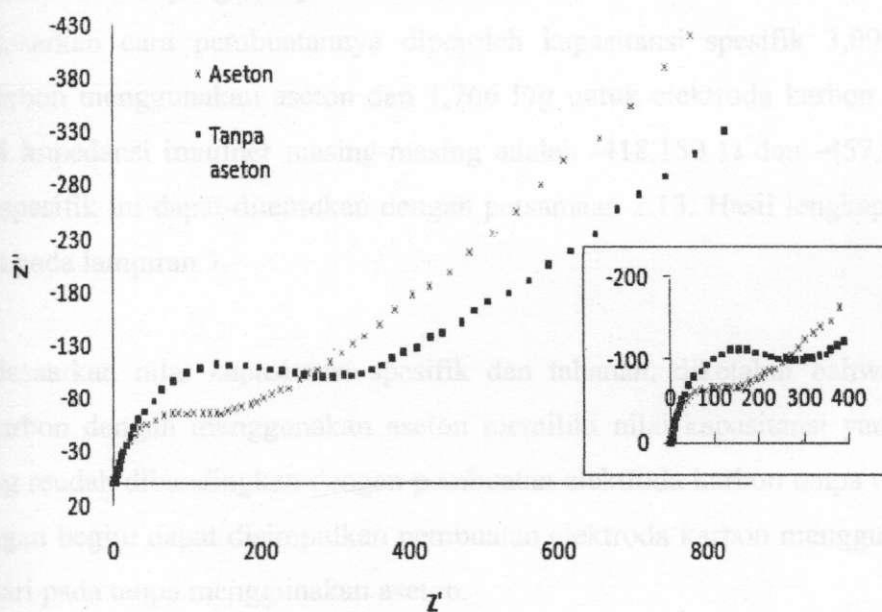


Gambar 4.9. Permukaan sampel dilihat dengan SEM, (A) SGKK dan PVDF, (B) SGKK, PVDF dan carbon nanotube, (C) SGKK, PVDF dan grafit, (D) SGKK, PVDF dan karbon hitam.

D.2. Pengukuran Sifat Elektrokimia Elektroda Karbon

D.2.1. Pengukuran Kapasitansi Spesifik dan Tahanan dengan Impedansi Spektroskopi Elektrokimia Menggunakan Sel Superkapasitor

Pengukuran impedansi spektroskopi elektrokimia (EIS) dilakukan pada sel superkapasitor yang dibuat menggunakan dua elektroda karbon, current collector (pengumpul arus) dari bahan stainless stell dan separator. Pengukuran dilakukan dalam elektrolit H_2SO_4 menggunakan solartron interface 1286 pada daerah frekuensi 10 kHz sampai dengan 0,01 Hz, dengan amplitudo tegangan arus bolak balik sebesar 10 mV. Untuk analisa frekuensi dikontrol oleh Zplot.



Gambar 4.10. Plot Nyquist elektroda karbon berdasarkan cara pembuatan

Hasil pengukuran ditunjukkan dalam bentuk plot Nyquist yang menjelaskan hubungan antara impedansi riil (Z') dengan impedansi imajiner (Z'') untuk menentukan nilai kapasitansi spesifik sel superkapasitor. Gambar 4.10 merupakan plot Nyquist dari elektroda karbon yang dibuat dengan menggunakan aseton dan tanpa aseton. Daerah setengah lingkaran yang terbentuk dapat dilihat pada gambar sisipan 4.10. Daerah ini berhubungan dengan nilai tahanan polarisasi (R_p), tahanan larutan (R_s) dan tahanan total (R_t). Nilai tahanan tersebut diperoleh dengan melakukan fitting pada kurva Nyquist menggunakan program Zview. Hasil fitting dapat dilihat pada lampiran 6.

Tabel 4.4. Tahanan elektroda karbon berdasarkan cara pembuatan.

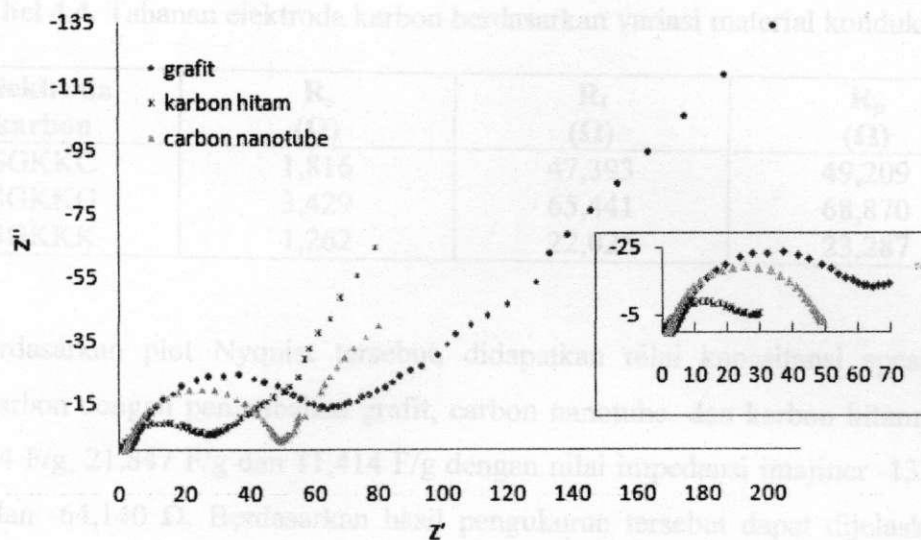
Elektroda karbon	R_s (Ω)	R_f (Ω)	R_p (Ω)
Menggunakan aseton	1,7	169,23	165,93
Tanpa Aseton	8,43	253,48	261,91

Dari tabel 4.4 terdapat perbedaan nilai tahanan R_s , R_f , dan R_p untuk kedua cara pembuatan. Pembuatan elektroda karbon menggunakan aseton memiliki nilai R_s , R_f , dan R_p yang lebih rendah yaitu 1,7 Ω , 169,23 Ω dan 165,93 Ω . Rendahnya nilai ini dipengaruhi oleh penambahan aseton yang menyebabkan sifat isolator massa dari PVDF berkurang.

Berdasarkan cara pembuatannya diperoleh kapasitansi spesifik 3,090 F/g untuk elektroda karbon menggunakan aseton dan 1,766 F/g untuk elektroda karbon tanpa aseton dengan nilai impedansi imajiner masing-masing adalah -418,150 Ω dan -457,640 Ω . Nilai kapasitansi spesifik ini dapat ditentukan dengan persamaan 2.13. Hasil lengkap perhitungan dapat dilihat pada lampiran 3.

Berdasarkan nilai kapasitansi spesifik dan tahanan, diketahui bahwa pembuatan elektroda karbon dengan menggunakan aseton memiliki nilai kapasitansi yang tinggi dan tahanan yang rendah dibandingkan dengan pembuatan elektroda karbon tanpa menggunakan aseton. Dengan begitu dapat disimpulkan pembuatan elektroda karbon menggunakan aseton lebih baik dari pada tanpa menggunakan aseton.

Pada pembuatan elektroda karbon menggunakan aseton masih memiliki tahanan yang besar, untuk menurunkan nilai tahanan tersebut dilakukan pembuatan elektroda karbon dengan menambahkan material konduktif. Material konduktif yang digunakan adalah grafit, carbon nanotube dan karbon hitam. Gambar 4.11 merupakan plot Nyquist dari elektroda karbon berdasarkan variasi material konduktif.



Gambar 4.11. Plot Nyquist elektroda karbon berdasarkan variasi material konduktif.

Dari gambar 4.11 tampak perbedaan plot Nyquist untuk penambahan material konduktif yang berbeda. Untuk penambahan carbon nanotube, terbentuk plot Nyquist yang sesuai dan memiliki daerah garis lurus yang lebih pendek dibandingkan dua sampel lainnya, ini menandakan bahwa elektroda karbon dengan penambahan carbon nanotube adalah yang paling konduktif di banding yang lain. Ini dikarenakan pengaruh nilai konduktivitas carbon nanotube yang tinggi yaitu $1,85 \times 10^3 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$, sedangkan untuk grafit $1,27 \times 10^2 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$ dan untuk karbon hitam adalah dalam $10^2 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$ (Pandolfo et al, 2006). Meskipun nilai konduktivitas dari grafit dan karbon hitam tidak berbeda jauh, elektroda karbon dengan penambahan karbon hitam membentuk Plot Nyquist yang berbeda. Plot Nyquist pada elektroda karbon dengan penambahan karbon hitam memiliki bagian yang membentuk sudut 45° sedangkan pada elektroda karbon dengan penambahan grafit tidak terbentuk. Perbedaan ini dipengaruhi oleh nilai densitas elektroda karbon dengan penambahan grafit yang lebih tinggi, sehingga difusi ion hanya terjadi dipermukaan elektroda (Taer et al, 2011).

Pada gambar 4.11 sisipan untuk daerah setengah lingkaran yang berhubungan dengan R_s , R_p dan R_f , terlihat bahwa diameter terkecil dibentuk oleh elektroda karbon dengan penambahan karbon hitam. Kecilnya diameter ini menunjukkan bahwa nilai R_s , R_p dan R_f yang rendah. Nilai R_s , R_p dan R_f secara lengkap dapat dilihat pada tabel 4.4. Hasil fitting lengkap dapat dilihat pada lampiran 6.

Tabel 4.4. Tahanan elektroda karbon berdasarkan variasi material konduktif

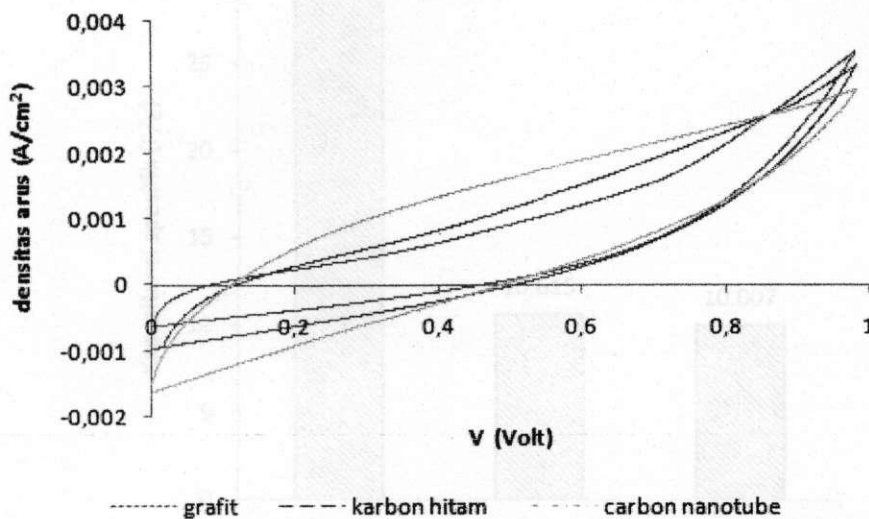
Elektroda karbon	R_s (Ω)	R_f (Ω)	R_p (Ω)
SGKCC	1,816	47,393	49,209
SGKKG	3,429	65,441	68,870
SGKKK	1,262	22,025	23,287

Berdasarkan plot Nyquist tersebut, didapatkan nilai kapasitansi spesifik untuk elektroda karbon dengan penambahan grafit, carbon nanotube, dan karbon hitam berurutan adalah 7,204 F/g, 21,847 F/g dan 11,414 F/g dengan nilai impedansi imajiner -132,950 Ω , -39,345 Ω dan -64,140 Ω . Berdasarkan hasil pengukuran tersebut dapat dijelaskan bahwa nilai kapasitansi spesifik superkapasitor menggunakan metode EIS sangat dipengaruhi oleh besarnya nilai impedansi imajiner (Z'').

D.2.2. Pengukuran Kapasitansi Spesifik dengan Volatammogram Siklis (CV)

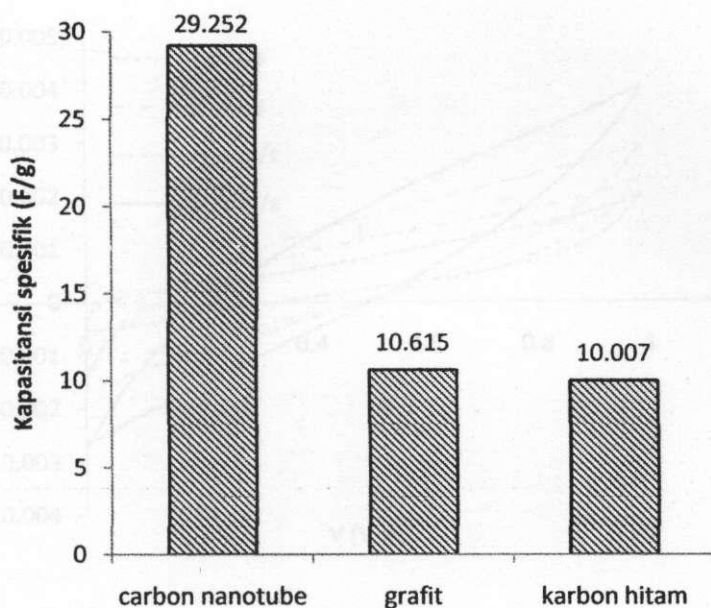
Menggunakan Sel Superkapasitor

Pengukuran volatmmogram siklis dilakukan menggunakan Solatron interface 1286 dengan sistem dua elektroda pada potensial 0 sampai 1 Volt dengan variasi laju scan 1, 5, 10, dan 50 mV/s. Gambar 4.12 merupakan kurva Voltammogram siklis yang menunjukkan hubungan perubahan arus terhadap tegangan pada laju scan 5 mV/s. Secara umum bentuk kurva yang dihasilkan sesuai dengan bentuk kurva untuk superkapasitor yang berbahan dasar karbon yaitu hampir menyerupai empat persegi panjang (Ra et al, 2009).



Gambar 4.12. Kura Voltammogram siklis pada sel superkapasitor

Dari gambar 4.12 dapat dilihat bahwa luas daerah di dalam kurva yang dibentuk oleh elektroda karbon dengan penambahan carbon nanotube lebih besar dibandingkan dengan luas daerah di dalam kurva yang dibentuk oleh elektroda karbon dengan penambahan grafit dan karbon hitam. Perbedaan luas daerah ini disebabkan oleh perbedaan nilai arus (I_c atau I_d) yang dihasilkan pada jangkauan potensial pengukuran. Sebagai contoh, arus pengisian (I_c) pada potensial 0,5 Volt (nilai acuan untuk pengukuran arus) untuk penambahan carbon nanotube adalah sebesar $8,33 \times 10^{-4}$ A, untuk penambahan grafit sebesar $3,2 \times 10^{-4}$ A dan untuk penambahan karbon hitam adalah $4,2 \times 10^{-4}$ A. Untuk arus pengosongan (I_d) pada penambahan carbon nanotube bernilai $2,51 \times 10^{-4}$ A, untuk penambahan grafit $0,31 \times 10^{-4}$ A, dan pada penambahan karbon hitam I_d bernilai $0,16 \times 10^{-4}$ A. Kombinasi dari I_c dan I_d inilah yang menyebabkan terjadinya perubahan luas kurva. Semakin luas daerah dalam kurva, maka semakin tinggi nilai kapasitansi spesifik elektroda karbon. Perbedaan nilai kapasitansi spesifik untuk penambahan berbagai macam material konduktif dapat dilihat pada gambar 4.9, sedangkan untuk nilai kapasitansi lengkap dapat dilihat pada lampiran 4.

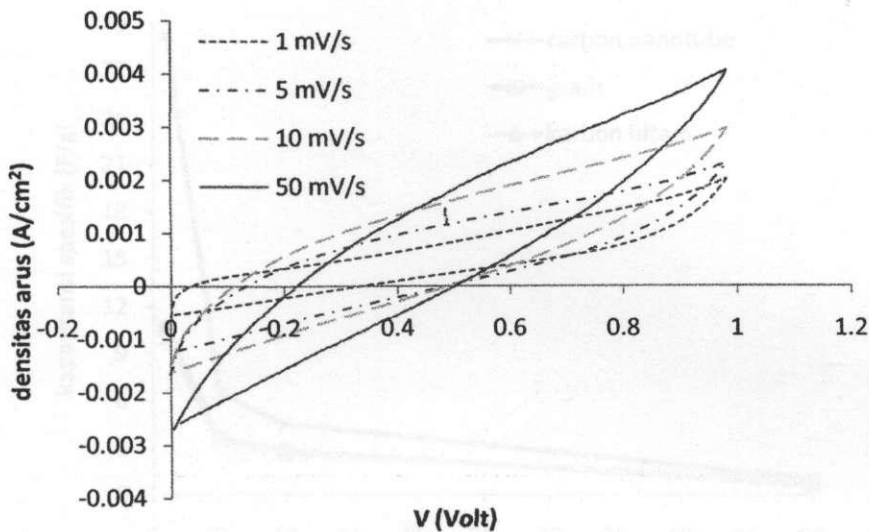


Gambar 4.13. Kapasitansi spesifik dari elektroda karbon dengan variasi material konduktif

Seperti yang terlihat pada kurva voltammogram siklis pada gambar 4.12 elektroda karbon dengan penambahan carbon nanotube memiliki luas daerah terbesar, sedangkan pada penambahan grafit dan karbon hitam yang memiliki luas daerah dalam kurva yang hampir sama memiliki nilai kapasitansi spesifik yang tidak jauh berbeda.

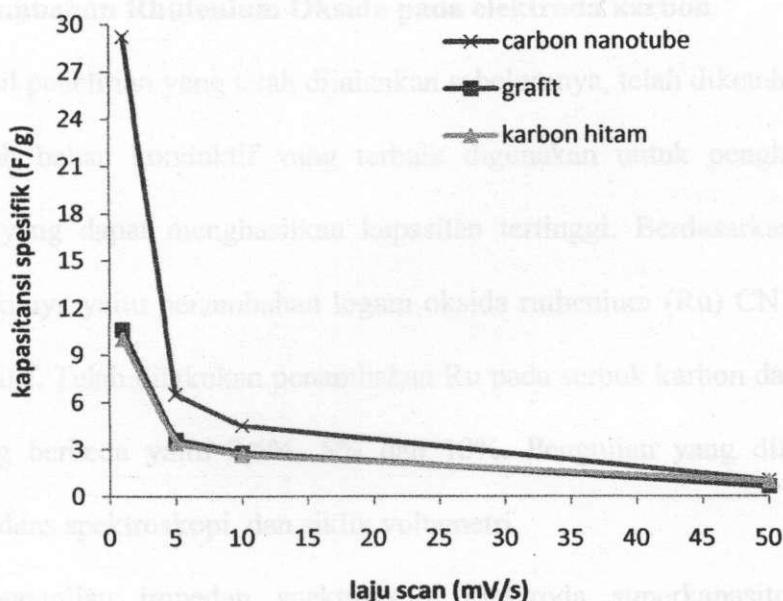
D.2.3 Pengaruh Laju Scan pada nilai Kapasitansi Spesifik Elektroda Karbon

Pada penelitian ini juga diamati karakteristik voltammogram siklis pada laju scan yang berbeda, yaitu pada laju scan 1 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s dan 50 mV/s. Perbedaan bentuk kurva dapat dilihat pada gambar 4.14.



Gambar 4.14. Kurva voltammogram siklis dari SGKKC pada laju scan yang berbeda.

Dari gambar 4.14, terlihat bahwa peningkatan laju scan menyebabkan peningkatan arus pengisian (I_c). Pada laju scan 1 mV/s, I_c bernilai $0,83 \times 10^{-4}$ A. selanjutnya untuk untuk laju scan 5 mV/s, 10 mV/s dan 50 mV/s nilai I_c adalah $11,76 \times 10^{-4}$ A, $16,29 \times 10^{-4}$ A dan $18,4 \times 10^{-4}$ A, terjadi peningkatan I_c pada laju scan 5 mV/s. Selain menyebabkan peningkatan arus pengisian (I_c) peningkatan laju scan juga menyebabkan penurunan arus discharge (I_d). Nilai arus pengosongan (I_d) pada laju scan 1, 5, 10, dan 50 mV/s adalah $25,06 \times 10^{-4}$ A, $0,33 \times 10^{-4}$ A, $0,38 \times 10^{-4}$ A, dan $0,29 \times 10^{-4}$. Pada laju scan 5 mV/s terjadi juga penurunan I_d yang signifikan. Perubahan laju scan juga menyebabkan perubahan nilai kapasitansi spesifik. Nilai kapasitansi spesifik untuk untuk lektroda karbon dengan penambahan grafit, carbon nanotube dan karbon hitam pada laju scan yang berbeda dapat dilihat pada gambar 4.15.



Gambar 4.15. Pengaruh laju scan terhadap nilai kapasitansi spesifik.

Dari gambar 4.15 terlihat bahwa untuk semua sampel terjadi penurunan nilai kapasitansi spesifik seiring dengan meningkatnya laju scan. Hal ini dikarenakan pada laju scan yang rendah ion dapat bertransportasi dan berdifusi kedalam pori-pori elektroda karbon dengan mudah, sehingga menyebabkan nilai kapasitansi yang tinggi. Namun, pada laju scan yang tinggi, ion mungkin tidak mudah menyebar ke pori-pori elektroda karbon yang menyebabkan difusi ion hanya menyebar dipermukaan elektroda sehingga menyebabkan nilai kapasitansi yang rendah (Taer et al, 2010).

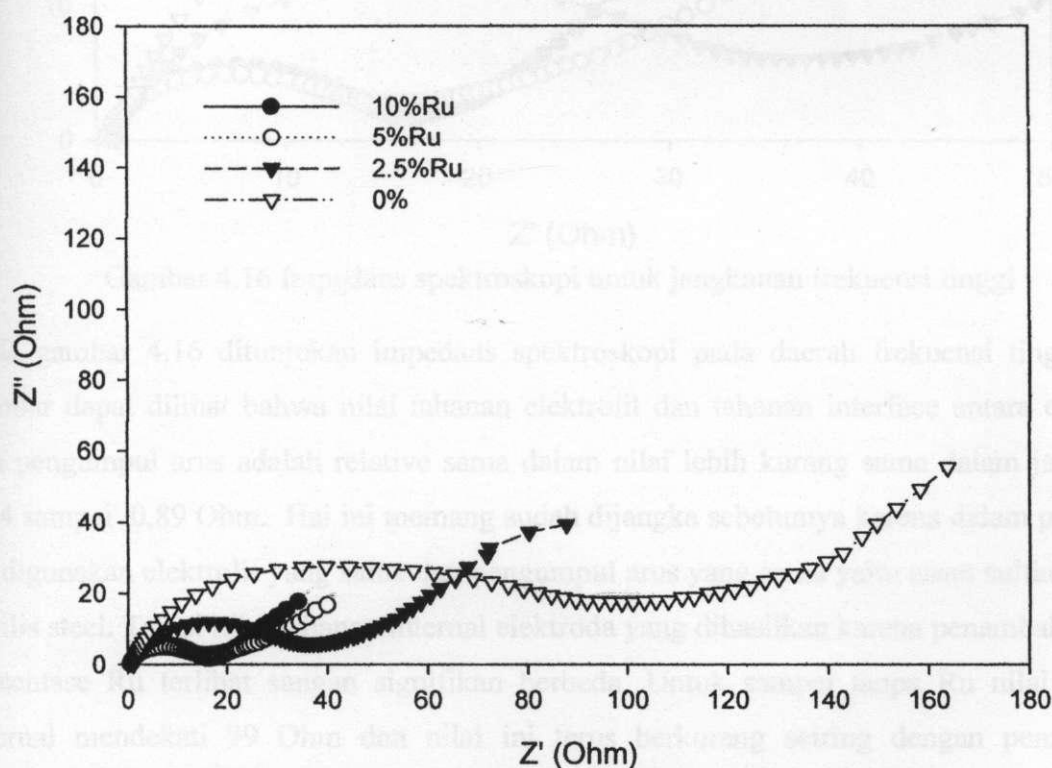
Pada gambar 4.15 juga terlihat, untuk semua sampel terjadi penurunan kapasitansi spesifik yang sangat signifikan pada laju scan 5 mV/s. Hal ini berhubungan dengan meningkatnya densitas arus yang signifikan pada laju scan 5 mV/s yang menyebabkan difusi ion yang tidak merata pada elektroda karbon.

Pada penelitian ini diperoleh nilai kapasitansi spesifik tertinggi untuk elektroda karbon dengan penambahan carbon nanotube yaitu sebesar 29,252 F/g. Apabila nilai kapasitansi spesifik ini dibandingkan dengan nilai kapasitansi spesifik dari elektroda karbon berbahan dasar bambu yang dilakukan oleh Shanmugam dkk (2006) yaitu sebesar 11,5 F/g, maka dapat disimpulkan bahwa nilai kapasitansi spesifik elektroda karbon dari serbuk gergaji kayu karet lebih baik dari bambu.

D.3. Efek penambahan Rhutenium Oksida pada elektroda karbon

Dari hasil penelitian yang telah dijalankan sebelumnya, telah diketahui bahwa carbon nano tube adalah bahan konduktif yang terbaik digunakan untuk penghasilan elektroda superkapasitor yang dapat menghasilkan kapasitan tertinggi. Berdasarkan hasil ini pada bahagian selanjutnya yaitu penambahan logam oksida ruthenium (Ru) CNT dipilih sebagai material konduktif. Telah dilakukan penambahan Ru pada serbuk karbon dari SGKK dengan persentase yang berbeda yaitu 2,5%, 5% dan 10%. Pengujian yang dilakukan meliputi pengujian impedans spektroskopi, dan siklik voltametri.

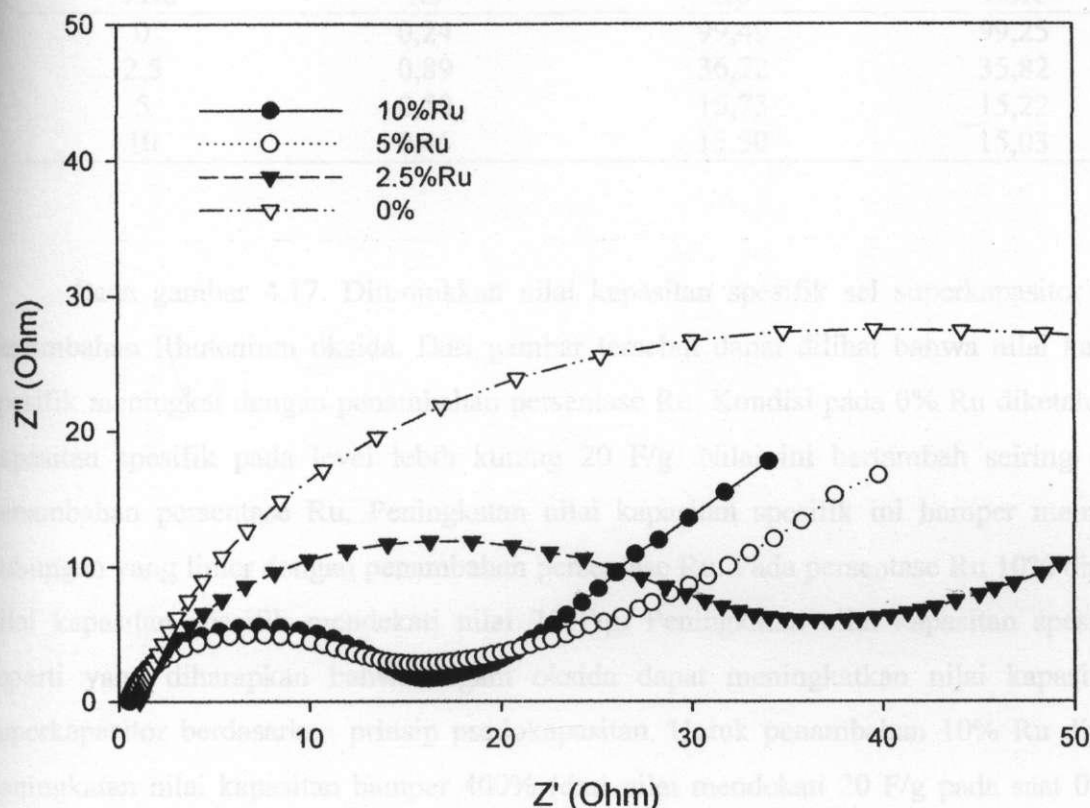
Hasil pengujian impedans spektroskopi elektroda superkapasitor dengan beda persentase Ru ditunjukkan pada gambar 4.15 dan 4.16. Dari gambar 4.15 dapat dilihat bahwa



Gambar 4.15 Impedans spektroskopi sel superkapasitor dengan persentase Ru berbeda

pola plot Nyquist yang dihasilkan adalah sama, tetapi dapat diamati dari gambar tersebut bahwa jari-jari setengah lingkaran dan nilai Z'' yang dihasilkan bertambah kecil seiring dengan penambahan persentase Ru. Pengurangan jari-jari setengah lingkaran dan Z'' ini

menunjukkan bahwa rintangan sel superkapasitor yang dihasilkan bertambah rendah sedangkan pengurangan Z'' menunjukkan peningkatan nilai kapasitan sel uperkapasitor yang dihasilkan.



Gambar 4.16 Impedans spektroskopi untuk jangkauan frekuensi tinggi

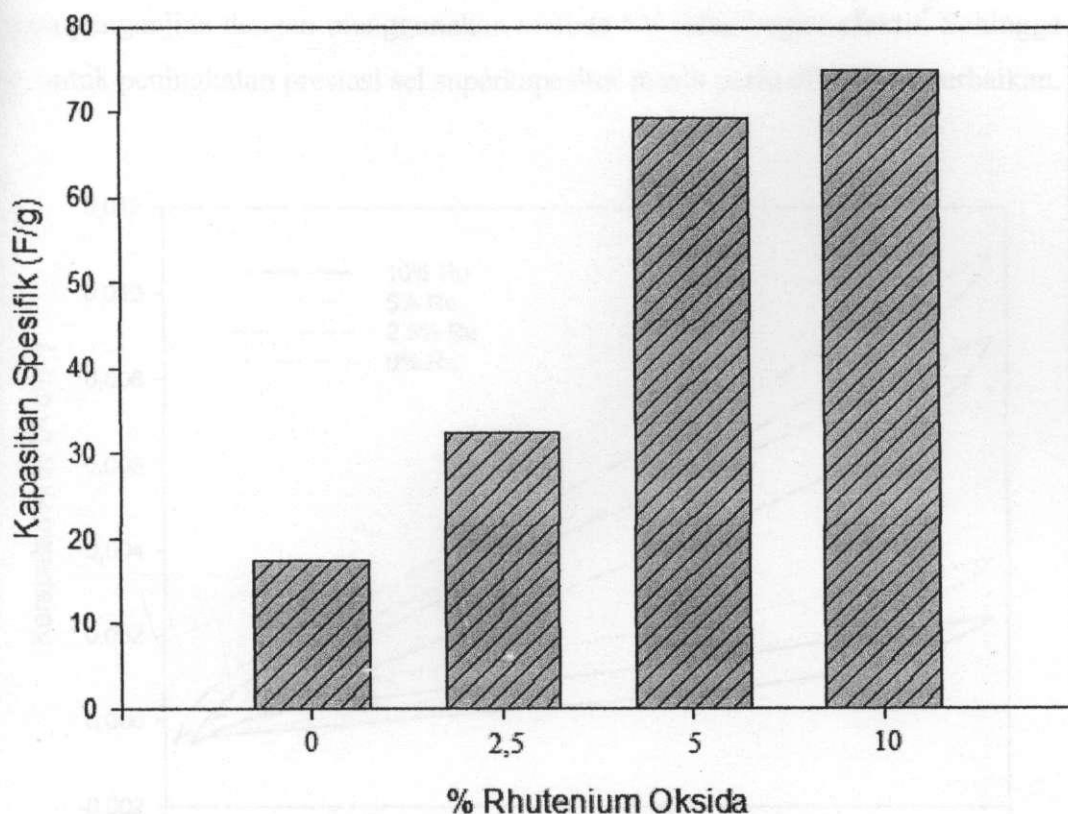
Pada gambar 4.16 ditunjukkan impedans spektroskopi pada daerah frekuensi tinggi. Dari gambar dapat dilihat bahwa nilai tahanan elektrolit dan tahanan interface antara elektroda dan pengumpul arus adalah relative sama dalam nilai lebih kurang sama dalam jangkauan 0,24 sampai 0,89 Ohm. Hal ini memang sudah dijangka sebelumnya karena dalam penelitian ini digunakan elektrolit yang sama dan pengumpul arus yang sama yaitu asam sulfat 1M dan stanlis steel. Tetapi nilai tahanan internal elektroda yang dihasilkan karena penambahan beda persentase Ru terlihat sangat signifikan berbeda. Untuk sampel tanpa Ru nilai tahanan internal mendekati 99 Ohm dan nilai ini terus berkurang seiring dengan penambahan persentase Ru. Untuk persentase Ru 10% diperoleh nilai tahana internal ektroda terendah yaitu 15,5 Ohm. Dari kenyataan ini dapat dilihat penambahan logam oksida Ru dapat menyebabkan pengurangan nilai tahanan internal elektroda. Pengurangan nilai tahan ininternal

ini sendiri menyebabkan pengurangan nilai tahan sel superkapasitor. Hasil lengkap sifat resistif sel superkapasitor karena penambahan Ru ditunjukkan pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Sifat resistif sel superkapasitor karena penambahan Rhutenium Oksida.

% Ru	Rs	Rp	ESR
0	0,24	99,49	99,25
2,5	0,89	36,72	35,82
5	0,50	15,73	15,22
10	0,46	15,50	15,03

Pada gambar 4.17. Ditunjukkan nilai kapasitan spesifik sel superkapasitor karena penambahan Rhutenium oksida. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa nilai kapasitan spesifik meningkat dengan penambahan persentase Ru. Kondisi pada 0% Ru diketahui nilai kapasitan spesifik pada level lebih kurang 20 F/g. Nilai ini bertambah seiring dengan penambahan persentase Ru. Peningkatan nilai kapasitan spesifik ini hamper mempunyai hubungan yang linier dengan penambahan persentase Ru. Pada persentase Ru 10% diperoleh nilai kapasitan spesifik mendekati nilai 75 F/g. Peningkatan nilai kapasitan spesifik ini seperti yang diharapkan bahwa logam oksida dapat meningkatkan nilai kapasitan sel superkapasitor berdasarkan prinsip psedokapasitan. Untuk penambahan 10% Ru diperoleh peningkatan nilai kapasitan hamper 400% (dari nilai mendekati 20 F/g pada saat 0% Ru). Peningkatan sebesar ini cukup efektif dalam meningkatkan prestasi superkapasitor. Dari pengujian sifat sel superkapasitor dengan metoda impedas spektroskopi ini dapat telah ditunjukkan bahwa Ru sangat berperan dalam meningkatkan prestasi superkapasitor yaitu menngurangkan nilai rintangan sel superkapasitor dan meningkatkan nilai kapasitan spesifik.

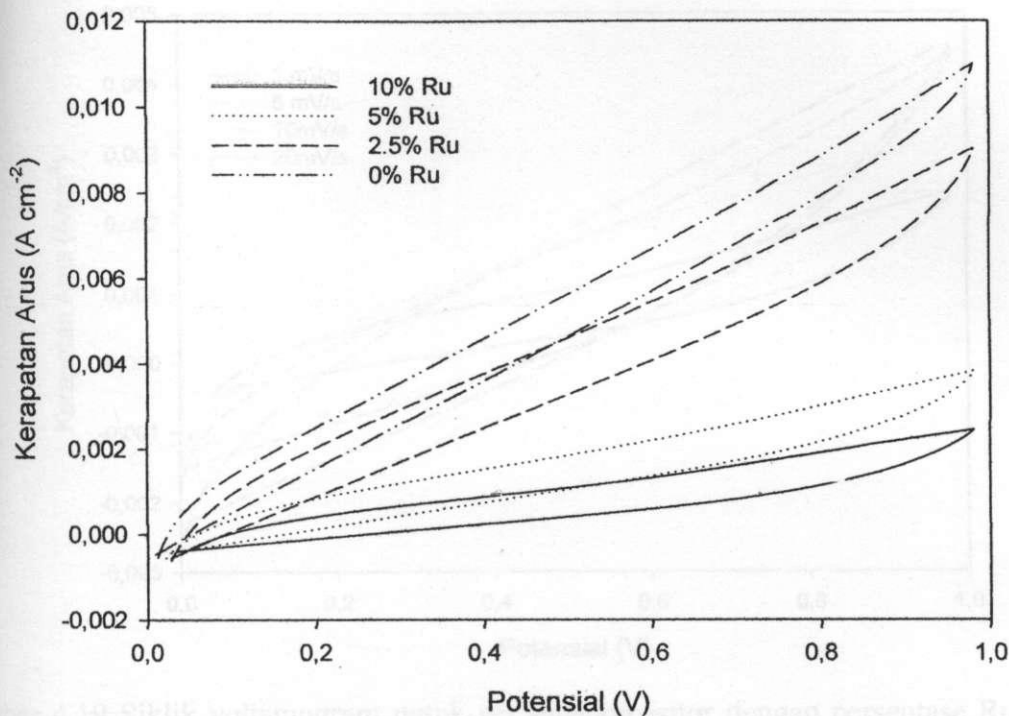


Gambar 4.17. Nilai kapasitan spesifik sel superkapasitor karena penambahan Ru.

Pengujian sel superkapasitor dengan menggunakan metoda siklik voltammetri (SV)

Pengujian sifat sel superkapasitor dengan menggunakan metoda SV ditunjukkan pada gambar 4.18 sampai 4.23. Pada gambar 4.18 ditunjukkan pengukuran SV untuk elektroda sel superkapasitor dengan persentase Ru yang berbeda pada laju imbas 1mV/s. Dari gambar terlihat bahwa semakin tinggi persentase campuran Ru akan menghasilkan siklik voltamogram dengan kemiringan yang lebih rendah. Hal ini berkaitan dengan sifat resistif elektroda yang dihasilkan. Untuk 0% Ru diketahui kecondongan kurva paling tinggi hal ini berkaitan dengan nilai tahanan sel yang paling tinggi pula. Sedangkan untuk sel superkapasitor dengan persentase Ru 10% dihasilkan kurva dengan kemiringan paling rendah, hal ini bersesuaian dengan nilai tahanan sel yang paling rendah pula. Dari gambar ini diamati bahwa proses cas dan discas yang terjadi tanpa menghasilkan puncak redok. Secara umum diamati juga bahwa luas daerah yang dihasilkan untuk arus cas dan arus discas untuk masing-masing pengukuran SV tidak dapat dilihat berbeda secara signifikan. Hal ini mungkin disebabkan bahwa tahanan sel superkapasitor yang dihasilkan secara keseluruhan masih relative tinggi (yang telah ditunjukkan pada pengujian impedan sebelumnya)

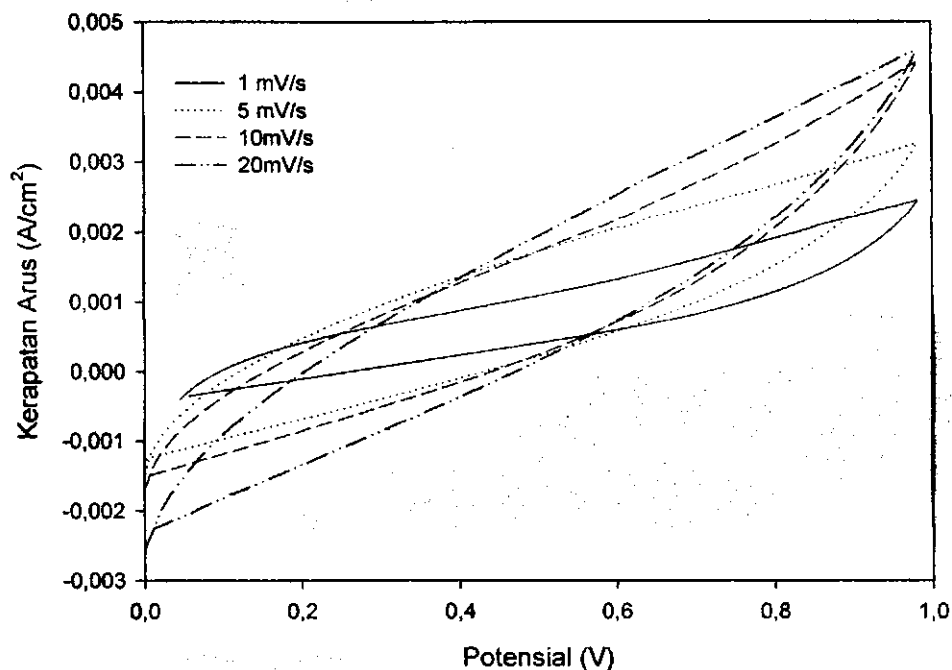
sehingga pengujian dengan menggunakan metoda SV tidak begitu efektif. Sehingga secara umum untuk peningkatan prestasi sel superkapasitor masih perlu dilakukan perbaikan.



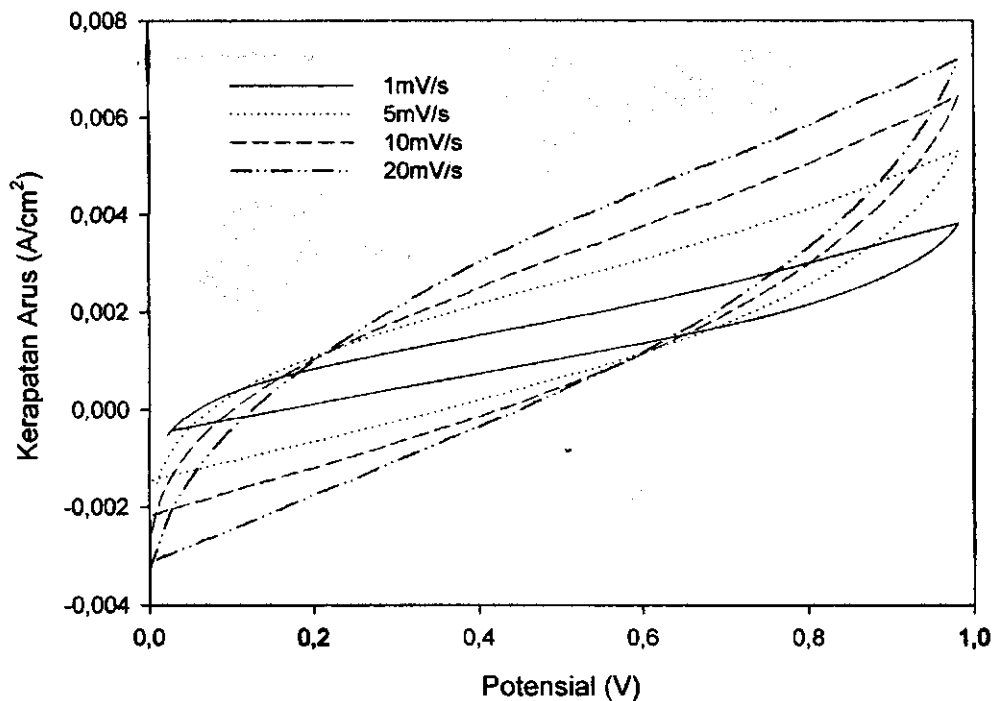
Gambar 4.18 Siklik voltamogram untuk sel superkapasitor dengan persentase Ru berbeda.

Pada gambar 4.19 sampai 4.23 adalah siklik voltamogram untuk masing-masing persentase Ru pada elektroda superkapasitor dengan dengan nilai laju mengimbas yang berbeda dari 1 mV/s hingga 20 mV/s. Secara umum dari seluruh gambar dapat diamati bahwa seiring dengan peningkatan laju mengimbas luas daerah cas dan discas yang dihasilkan semakin meningkat. Dari gambar dapat diamati juga bahwa bentuk siklik voltamogram yang dihasilkan hamper serupa, yaitu hamper menyerupai empat persegi panjang. Bentuk ini merupakan bentuk khas untuk superkapasitor dengan menggunakan elektroda karbon. Dari gambar juga dapat dilihat bahwa superkapasitor yang dihasilkan cukup baik walaupun laju pengimbas sudah ditingkatkan sampai 20 nV/s. Hal ini menunjukkan pemakaian bahan elektroda superkapasitor dari campuran carbon yang bersal dari serbuk gergaji kayu karet dan Rhutenium oksida sesuia dugunakan untuk elektrda superkapasitor. Guna peningkatan prestasi superkapasitor kedepan mungkin dapat dibuat dengan cara penekanan yang lebih tinggi setelah elektroda dibuat secara manual menggunakan tangan. Pemakaian daya kompresi yang lebih tinggi diharapkan dapat

mengurangkan nilai tahanan dalam elektroda yang dihasilkan sehingga secara umum dapat mengurangkan nilai tahanan sel superkapasitor.

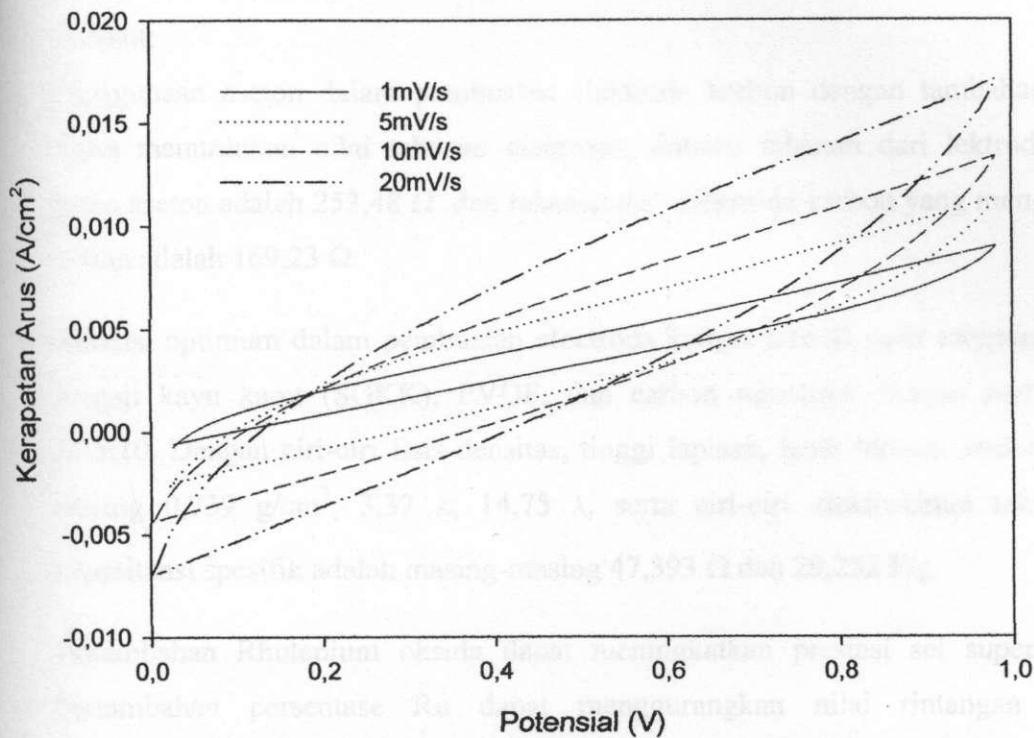


Gambar 4.19 Siklik voltamogram untuk sel superkapasitor dengan persentase Ru 0% pada laju scan yang berbeda

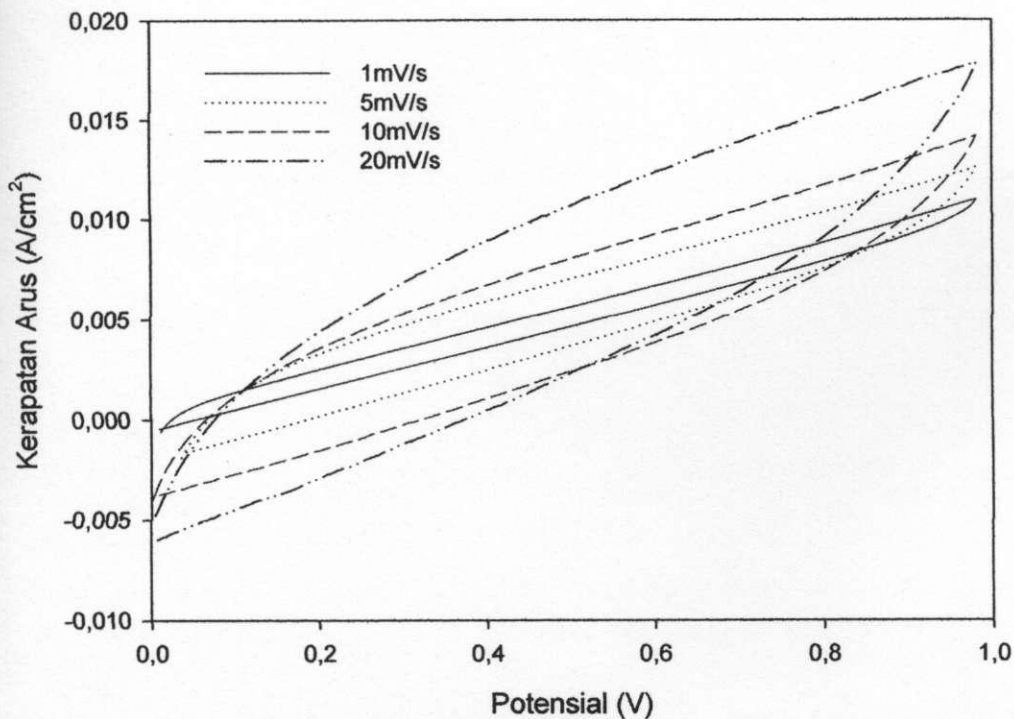


Gambar 4.20 Siklik voltamogram untuk sel superkapasitor dengan persentase Ru 2,5 % pada laju scan yang berbeda

5.1.5. KESIMPULAN



Gambar 4.21 Siklik voltamogram untuk sel superkapasitor dengan persentase Ru 5% pada laju scan yang berbeda



Gambar 4.22 Siklik voltamogram untuk sel superkapasitor dengan persentase Ru 10% pada laju scan yang berbeda