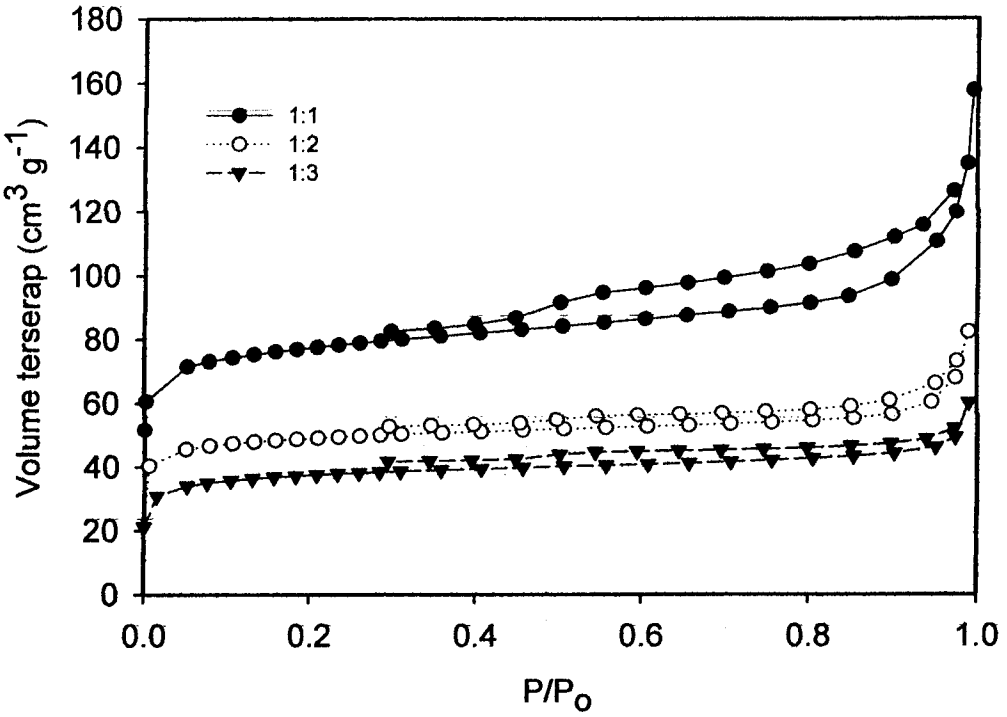
BAB IV HASIL YANG DIPEROLEH

4.1. Aktivasi Green Coke.

Pada penelitian ini green coke produksi PT Pertamina UP dua dumai diaktivasi secara kimia mengunakan KOH. Serbuk green coke terlebih dahulu diprakarbonisasi dengan mengunakan gas N_2 pada suhu 400 C selama 3 jam. Kemudian serbuk green coke yang telah dihaluskan dengan ukuran partikel kurang dari 53 mikro dicampur dengan KOH dengan perbandingan 1:1, 1:2, dan 1:3 dalam ukuran berat. Selama 1 jam campuran ini diaduk dengan menggunakan mesin ball milling dan kemudian ditambah air suling dengan perbandingan 1g campuran ditambah dengan 5ml air suling. Campuran ini diaduk dengan stirer hot plate pada suhu kamar selama satu jam dan kemudian dikeringkan dalam oven sehingga semua air menguap. Kemudian dikarbonisasi pada suhu 600 C dalam lingkungan gas N_2. Setelah dicuci beberapa kali dengan air suling sehingga keadaan sistim menjadi netral serbuk dikeringkan dengan oven dan sampel siap mengalami pengujian porositi untuk menentukan nilai luas permukaan, yang merupakan faktor kunci untuk aplikasi karbon sebagai elektroda superkapasitor.

Pengujian poorositi dilakukan mengunakan alat ASAP 2010 di telkom resert senter Malaysia. Dari pola serapan gas N_2 dibawah dapat diamati adalah tipe 4 dimana rata-rata pori yang terjadi mempunyai ukuran diatas 2 nm dan dikelompokkan dalam kelompok messo pori.



Gambar 4.1. Pola serapan gas N_2 sampel green coke yang diaktivasi berdasarkan beda persentase KOH

Tabel 4.1. Porositi data green coke yang diaktivasi berdasarkan beda persentase KOH

Sampel	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{meso} (m^2g^{-1})	D (nm)
1:1	272.19	42.19	3.17
1:2	171.72	18.53	2.96
1:3	140.83	16.84	2.61

Dari Tabel 4.1, diketahui bahwa luas permukaan BET maksimum sebesar 271.17 m^2g^{-1} dengan ukuran rata-rata pori besar dari 2.61 nm. Berdasarkan hasil ini perlu dikaji cara untuk meningkatkan luas permukaan. Luas permukaan yang tinggi akan berbanding lurus dengan nilai kapasitan spesifik.

4.2. Aktifasi serbuk gergaji kayu karet.

Sebelum proses aktivasi dilakukan serbuk gergaji kayu karet mengalami proses pra-karbonisasi untuk mengurangkan kadar air pada beberapa variasi suhu yang dilakukan yaitu pada suhu 280 hingga 310 dengan waktu tahan 2.40 menit dan

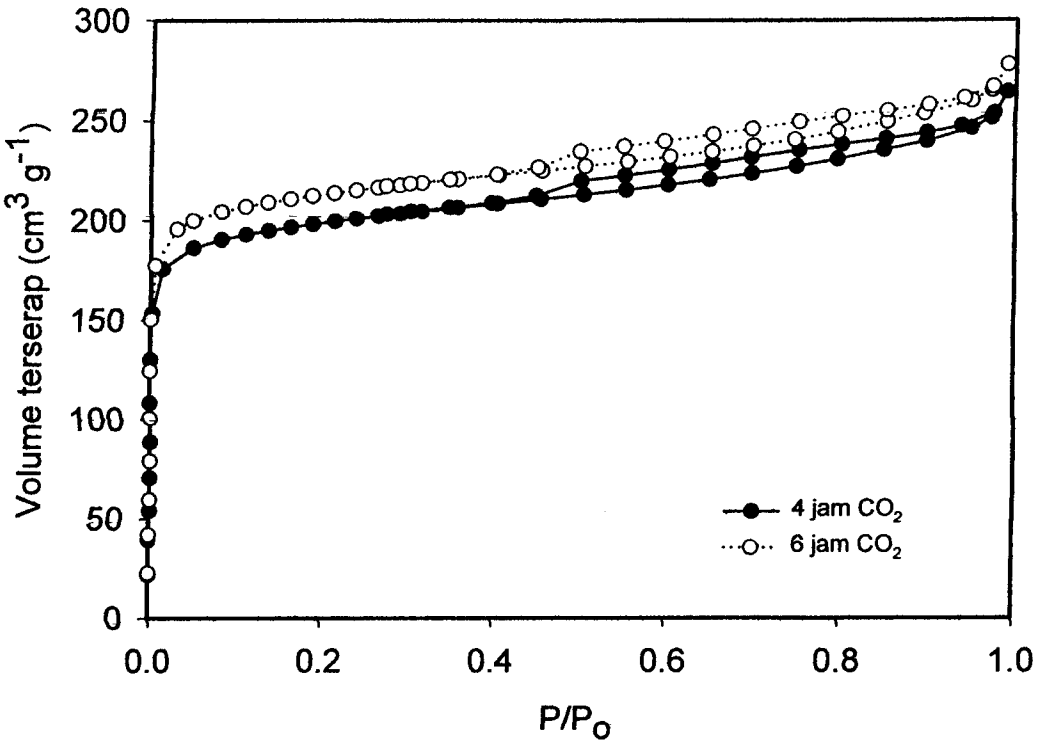
8.0 jam. Hal ini dilakukan untuk mendapatkan kondisi optimum proses prakarbonisasi. Kondisi optimum ditentukan dengan cara peninjauan nilai kapasitan spesifik dengan menggunakan kaedah CV tiga elektroda dalam lingkungan asam sulfat 1M.

Pada tabel 4.2 ditunjukkan bahwa perlakuan awal (pra-karbonisasi) berdasarkan suhu dan waktu yang diberikan menghasilkan susut berat yang berbeda dan nilai kapasitan spesifik yang berbeda pula. Diketahui bahwa sampel yang di pra-karbonisasi pada suhu 290 C selama 2jam 40 menit menghasilkan nilai kapasitan spesifik tertinggi. Untuk proses dan pengujian selanjutnya inilah sampel yang dipilih agar dapat dihasilkan nilai kapasitan spesifik yang lebih tinggi.

Tabel 4.2. Nilai kapasitan spesifik elektroda karbon dari serbuk kayu karet dengan variasi suhu dan waktu pra-karbonisasi

Sampel	**Susut berat (%)**	**Kapasitan Spesifik ($F\ g^{-1}$)**
P 280, 2.40	25	38.27
P 290, 2.40	31	41.75
P 290, 8.00	50	32.92
P 300, 2.40	35	30.75
P 310, 2.40	42	8.62

Untuk sampel yang mempunyai nilai kapasitan spesifik tertinggi (P 290, 2.40), dilakukan pengujian serapan gas N_2 untuk mengetahui nilai luas permukaan BET. Sampel yang diuji dipilih setelah dilakukan aktivasi secara fisika mengunakan gas CO_2 pada suhu 900 C selama 4 dan 6 jam. Pada gambar 4.3 dibawah ditunjukkan bahwa volume gas yang terserap jauh lebih besar dari sampel green coke (gambar 4.2). Dan dari gambar 4.3 tersebut dapat dilihat bahwa pola serapan gas masih merupakan tipe 4. Dimana rata-rata pori yang terbentuk masih merupakan mesopori. Sedangkan berdasarkan waktu aktivasi dapat diketahui bahwa semakin lama aktivasi dilakukan jumlah volume gas yang terserap semakin besar.



Gambar 4.3. Pola serapan gas N_2 sampel P 290, 2.40 setelah diaktivasi secara fisika dengan gas CO_2 pada waktu yang berbeda

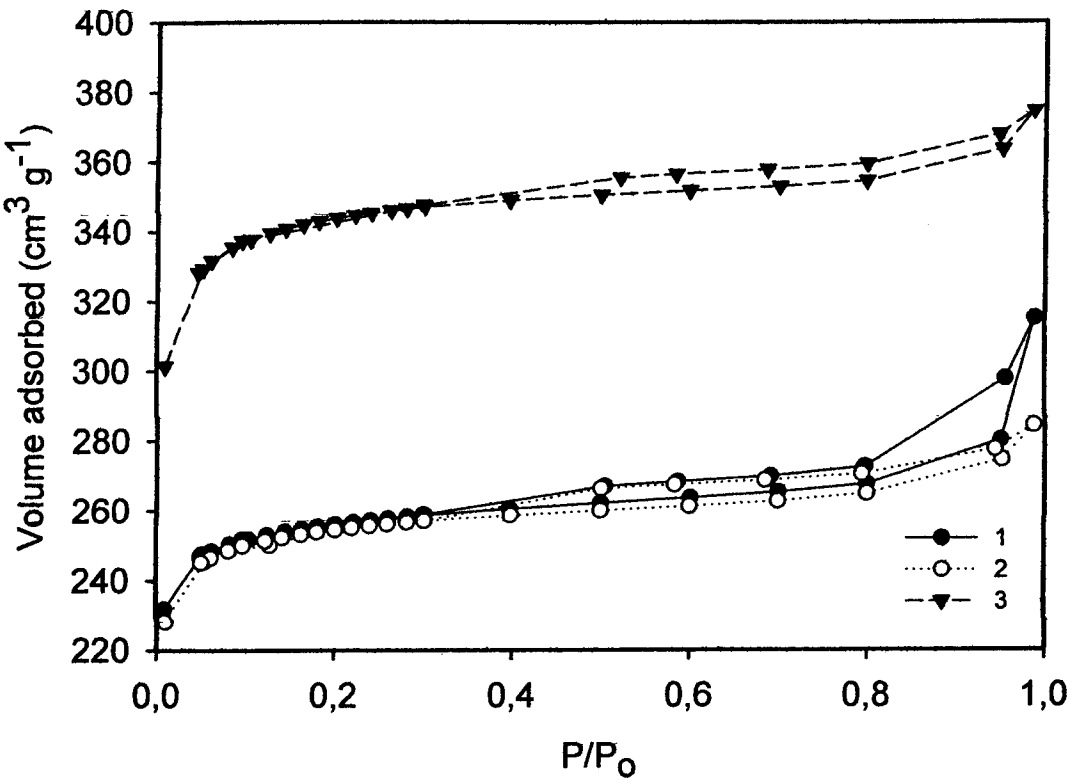
Dari Tabel 4.3 dibawah diketahui bahwa luas permukaan BET jauh lebih besar jika dibandingkan dengan sampel green coke. Untuk waktu aktivasi selama 4 jam diperoleh luas permukaan BET sebesar 749.06 m^2g^{-1}, sedangkan untuk sampel yang diaktivasi selama 6 jam diperoleh luas permukaan BET sebesar 816.76 m^2g^{-1}. Sedangkan ukuran rata-rata pori lebih besar dari 2.10 nm. Ini sejalan dengan pola serapan gas N_2 yang ditampilkan pada gambar 4.3. Dimana masih dalam kelompok meso pori.

Tabel 4.3. Porositi data serbuk kayu karet yang diaktivasi secara fisika dengan variasi waktu aktivasi

Sampel	$S_{BET}(m^2g^{-1})$	S_{meso} (m^2g^{-1})	D (nm)
P 290, 240, 4	749.06	86.32	2.17
P 290, 240, 6	816.76	85.90	2.10

Selanjutnya, untuk sampel P 290, 240 ini kemudian diaktivasi secara kimia mengunakan ejen kimia KOH. Aktivasi dilakukan dengan variasi perbandingan

campuran serbuk kayu karet dan KOH. Perbandingan yang dibuat adalah 1:1, 1:2 dan 1:3. Berdasarkan pola serapan gas N_2 yang ditunjukkan pada gambar 4.4, dapat dilihat bahwa volume gas yang terserap jauh lebih besar dari hasil yang diperolrh sebelumnya. Ini menunjukkan volume pori yang terbentuk lebih besar. Dari gambar juga dapat diamati bahwa pola serapan gas menunjukkan tipe 1. Ini menunjukka bahwa rata-rata pori yang terbentuk adalah mikro-pori. Mikropori inilah yang menjamin diperolehnya nilai kapasitan yang tinggi.



Gambar 4.4. Pola serapan gas N_2 serbuk kayu karet yang diaktivasi secara kimia dengan perbandingan persentase campuran yang berbeda

Berdasarkan pengukuran serapan gas N_2 dapat diketahui nilai porositi sampel. Hasil ini ditunjukkan pada Tabel 4.4. Berdasarkan tabel 4.4 dapat dilihat bahwa luas permukaan BET sebesar 1043.66 m^2g^{-1} dengan luas permukaan mikro-pori sebesar 920.41 m^2g^{-1}. Berdasarkan nilai luas permukaan BET dan luas permukaan mikro ini diharapkan akan dapat diperoleh nilai kapasitan yang tinggi.

Tabel 4.4. Porositi data serbuk kayu karet yang diaktivasi secara kimia dengan variasi campuran KOH

Sampel	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{meso} (m^2g^{-1})	S_{mikro} (m^2g^{-1})
1:1	777.45	93.44	688.75
1:2	771.69	94.65	682.20
1:3	1043.66	127.85	920.41

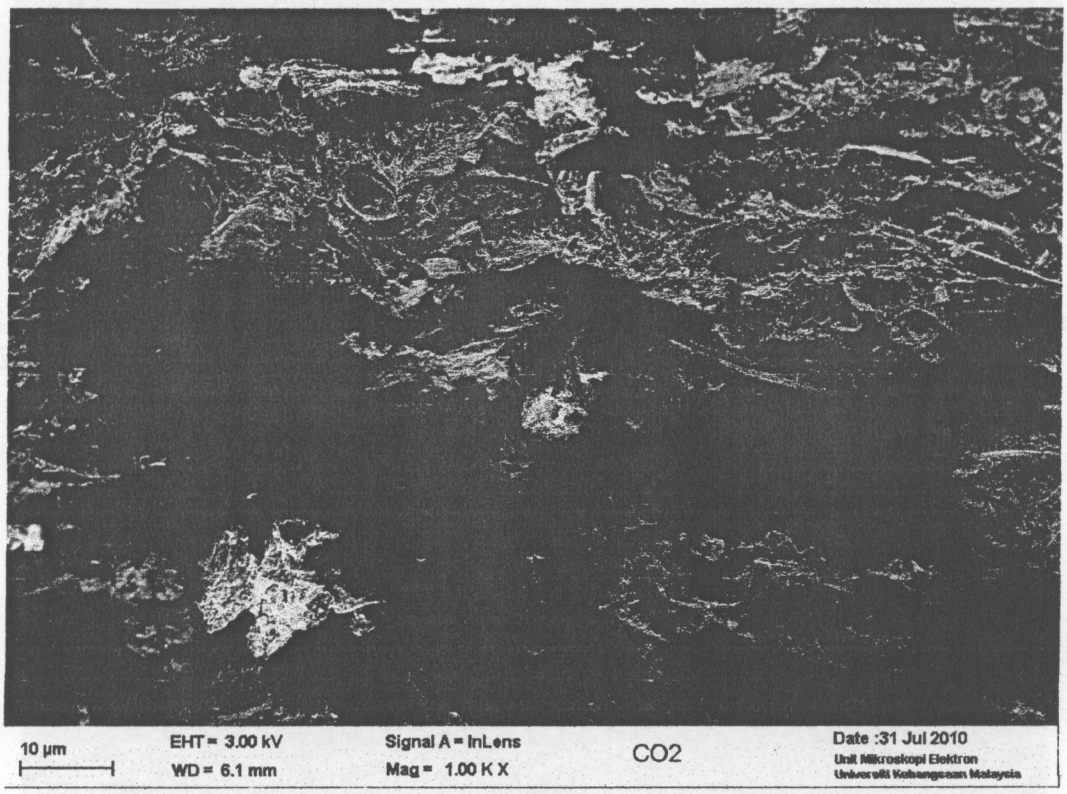
Pada pekerjaan berikutnya, untuk sampel karbon yang sudah mempunyai luas permukaan maksimum (1043.66 m^2g^{-1}) dicoba membuat komposit dengan rhutenium oksida mengunakan dua cara, yaitu : a) ditumbuhkan pada permukaan karbon setelah bahan karbon dimampatkan dengan bantuan perekat dan b) dicampur secara langsung dalam bahan karbon kemudian diberi perekat dan dimampatkan. Dari kedua cara ini untuk mengetahui taburan dan kedudukan rhutenium didalam bahan karbon telah dilakukan pengujian FSEM dan EDX yang dilakukan di Universiti kebangsaan Malaysia.

4.3.Penambahan material aktif elektrokimia RuO dan ZnO pada elektroda karbon.

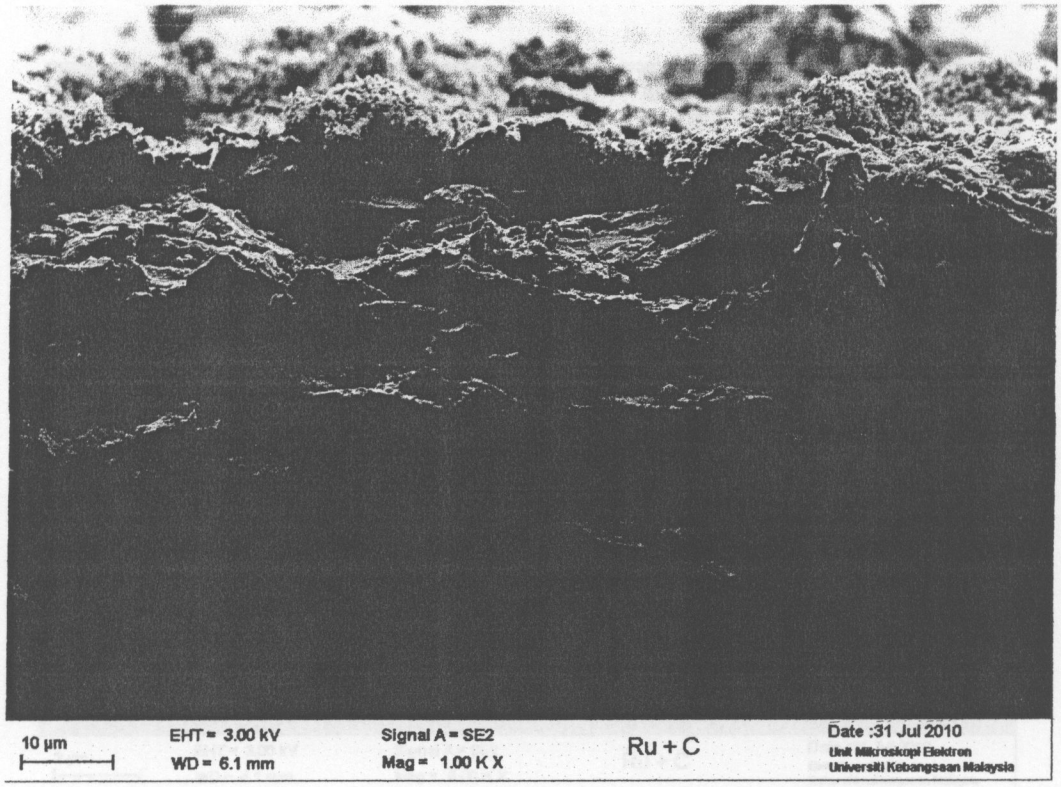
Pada langkah berikut setelah kita memperoleh elektroda karbon dengan luas permukaan yang tinggi yaitu yang berasal dari serbuk gergaji kayu karet, untuk mendapatkan elektroda karbon dengan kapasitan spesifik yang tinggi perlu dilakukan penambahan bahan aktif elektrokimia metal oksida RuO dan ZnO. Pembuatan komposit C+RuO dan C+ZnO seperti yang telah disebutkan pada bahagian metoda penelitian. RuO dan ZnO ditumbuhkan pada permukaan elektroda karbon. Untuk meyakini keberadaan RuO dan ZnO pada permukaan elektroda karbon perlu dilakukan pengujian FSEM dan EDX.

Hasil pengukuran FSEM ditunjukkan pada gambar 4.5 sampai 4.7. Pada gambar 4.5 ditunjukkan SEM mikrograf untuk bahan karbon. Dapat diamati bahwa ukuran partikel kecil dari 30 mikro. Hal ini wajar karena serbuk dasar yang digukan pada tahap awal adalah sebesar 53 mikro. Dapat diamati juga celah antara partikel yang cukup besar. Pada gambar 4.6A sd 4.6C dapat diamati SEM mikrograf komposit karbon dan rhutenium yang ditumbuhkan pada permukaan karbon. Jika

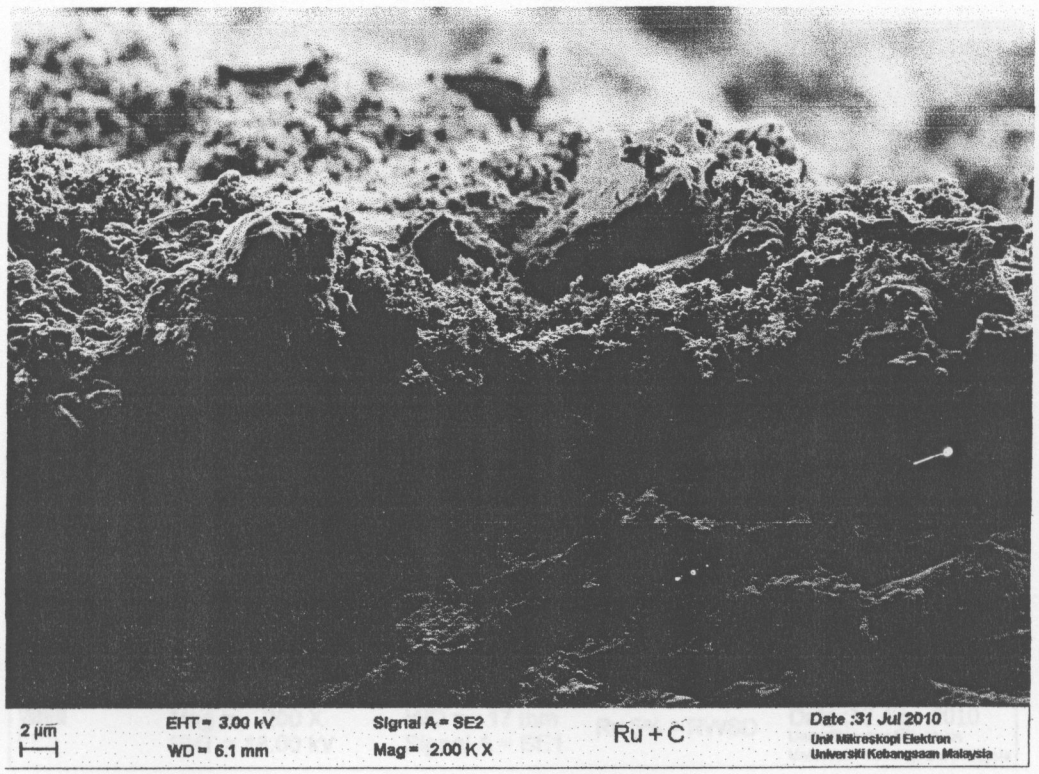
dibandingkan dengan gambar 4.5, maka jelas dapat diamati bahwa rhutenium yang terbentuk pada permukaan karbon dengan ukuran kecil dari 2 mikro. Rhutenium terbentuk secara bergumpal-gumpal, sehingga tidak dapat masuk jauh kedalam bulk karbon yang terbentuk. Dikhawatirkan semasa pengukuran prestasi elektroda yang mengunakan larutan asam sulfat 1 M dapat lepas dari bahan karbon. Untuk selanjutnya pada gambar 4.7A dan 4.7B ditunjukkan SEM mikrograf komposit karbon dan rhutenium yang dibuat dengan cara dicampur merata dan kemudian dipadatkan dengan campuran perekat. Dapat diamati rhutenium tersebar secara merata didalam bahan karbon.



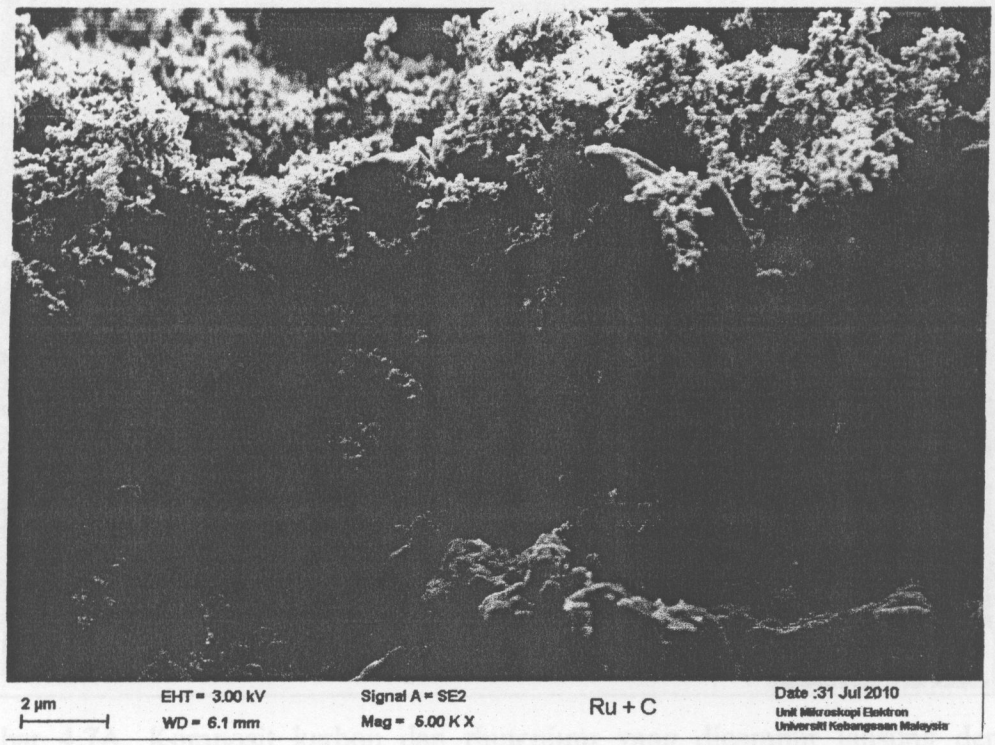
Gambar4. 5. Struktur mikro elektroda karbon yang dihasilkan



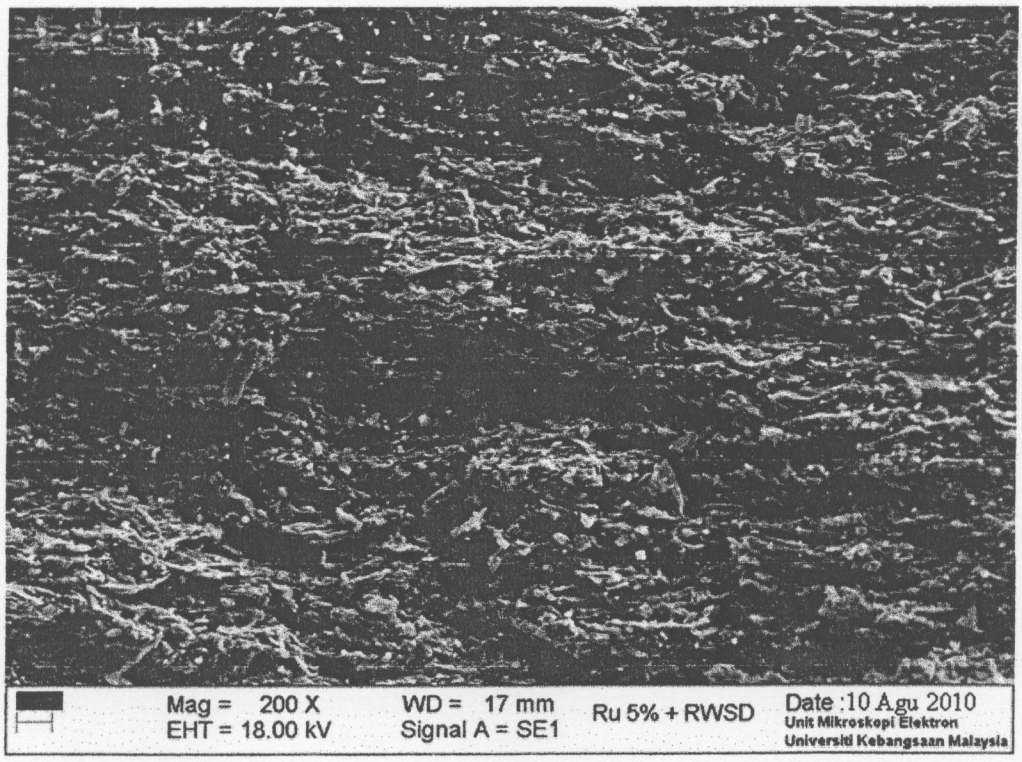
Gambar 4.6A. Komposit karbon dan rhutenium pada pembesararan 1k yang ditumbuhkan pada permukaan.



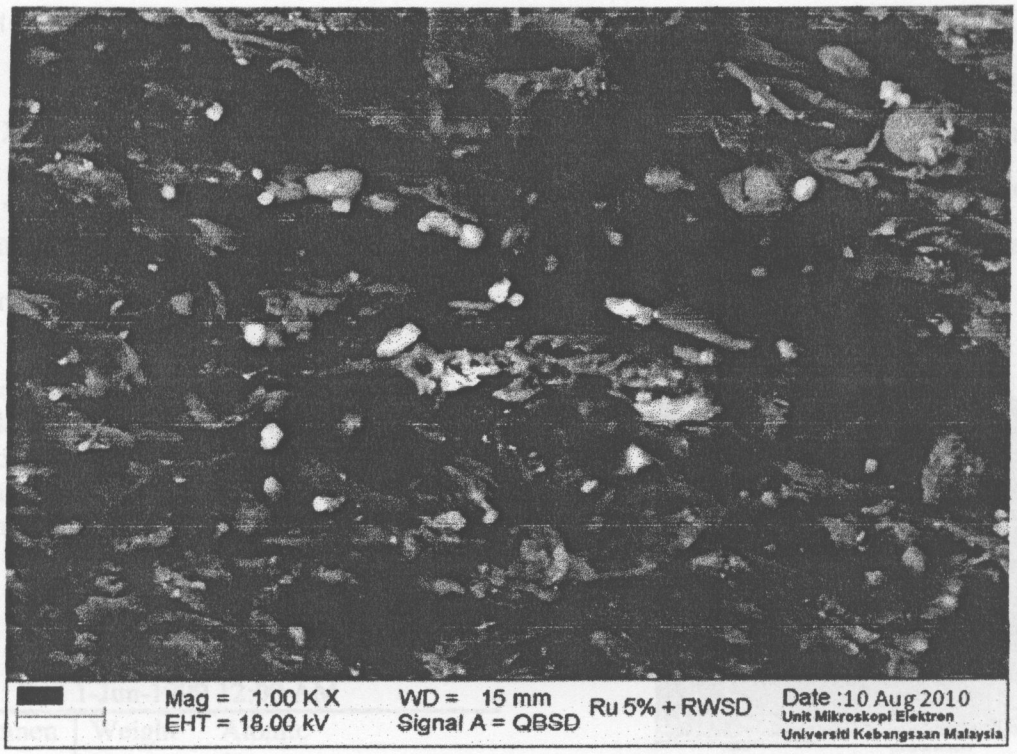
Gambar 4.6B. Komposit karbon dan rhutenium pada pembesararan 2k yang ditumbuhkan pada permukaan.



Gambar 4.6C. Komposit karbon dan rhutenium pada pembesararan 5k yang ditumbuhkan pada permukaan.



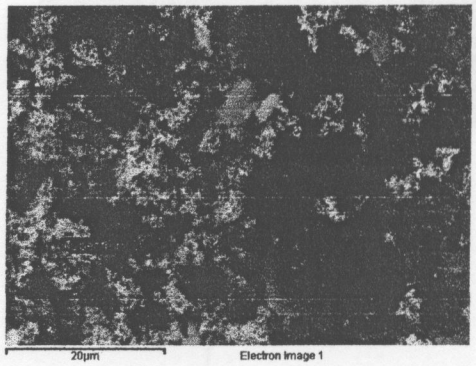
Gambar 4.7A. Komposit karbon dan rhutenium yang dicampur lansung dengan pembesaran 200X



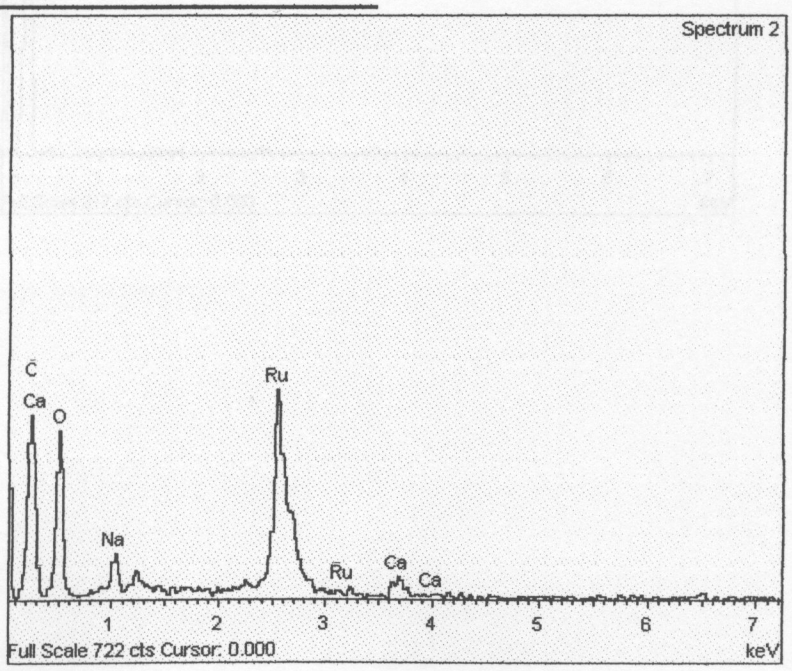
Gambar 4.7A. Komposit karbon dan rhutenium yang dicampur lansung dengan pembesaran 1k

Untuk menguji apakah partikel yang terbentuk seperti yang ditunjukkan pada gambar 4.6 dan 4.7 adalah rhuthenium perlu dilakukan pengujian EDX. Hasil pengujian EDX ditunjukkan pada gambar dibawah. Dari spectrum EDX yang terbentuk puncak Ru jelas terlihat, demikian juga dengan puncak C. Sedangkan puncak O juga jelas diamati. Sehingga diharapkan partikel yang terbentuk dari gambar 4.6 dan 4.7 adalah komposit karbon dan Rhutenium Oksida.

Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 6.480 keV
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3
Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
Ru Ru 1-Jun-1999 12:00 AM

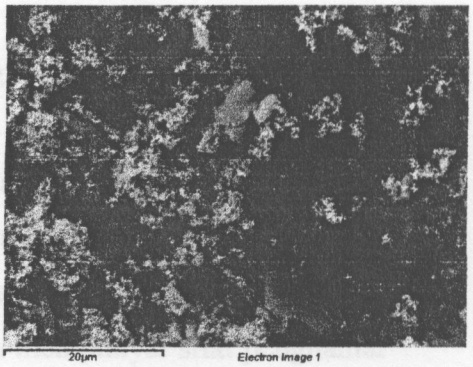


Element	Weight %	Atomic %
C K	17.50	31.75
O K	41.44	56.43
Na K	3.14	2.98
Ca K	2.05	1.11
Ru L	35.86	7.73
Totals	100.00	



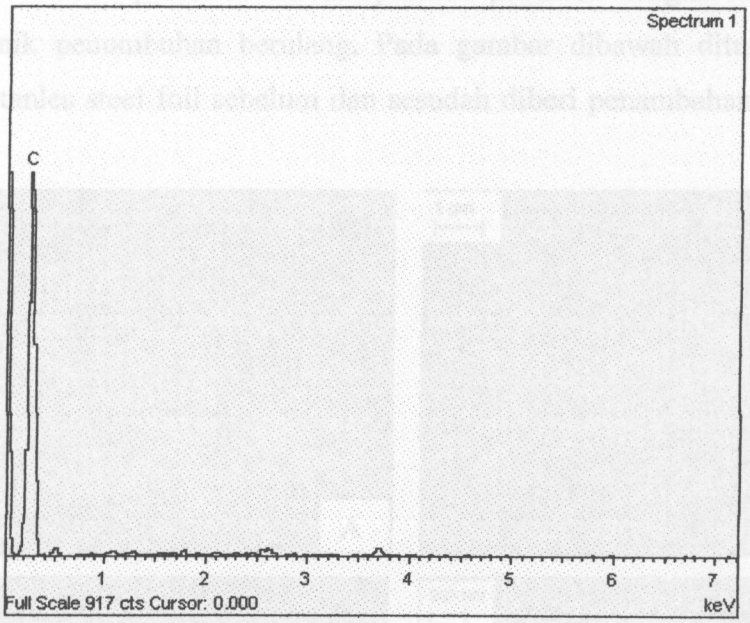
Spectrum processing :
Peaks possibly omitted : 0.520, 2.600, 3.708 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 1



Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM

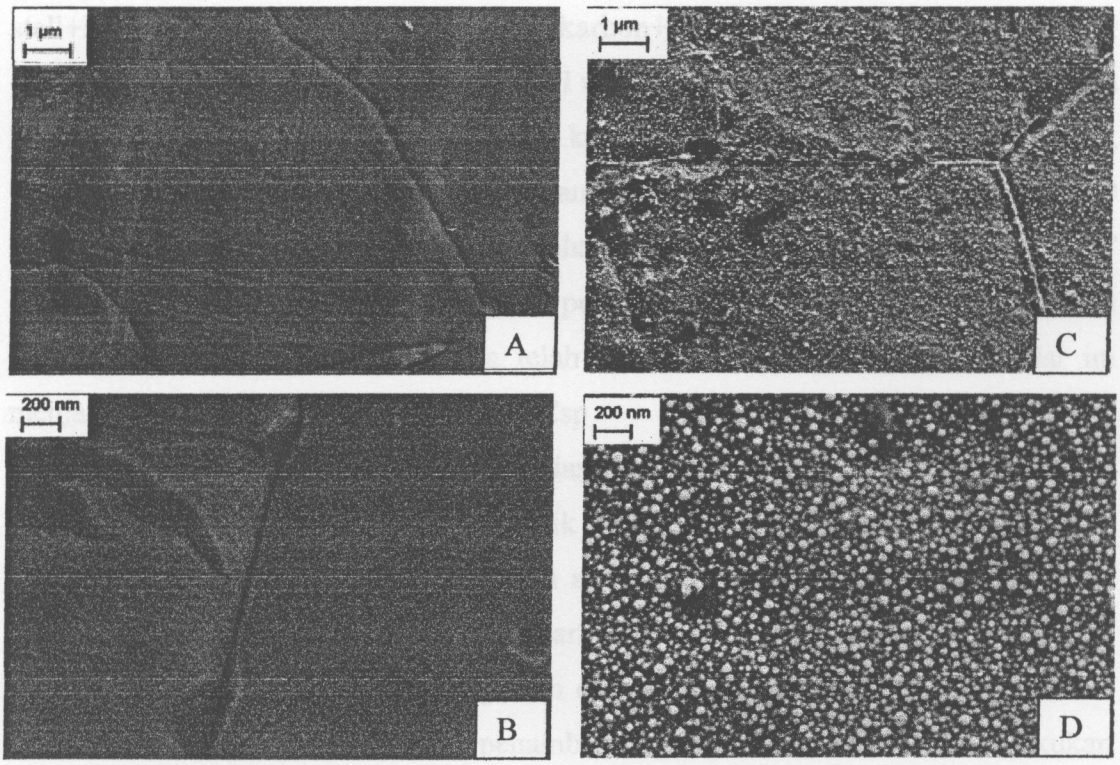
Element	Weight %	Atomic %
C K	100.00	100.00
Totals	100.00	



Karena keterbatasan waktu pelaksanaan penelitian dan antri pemakaian alat FSEM di university kebangsaan Malaysia, pada saat laporan ini dibuat hasil pengukuran FSEM untuk C+ZnO belum dapat ditampilkan.

4.4. Penumbuhan Platinum nano-partikel pada pengumpul arus stanles steel.

Untuk peningkatan daya pada superkapasitor perlu dilakukan pengurangan tahanan seri sel superkapasitor. Salah satu cara yang dapat dilakukan adalah dengan membuat antara muka antara pengumpul arus dengan elektroda karbon. Nano partikel platinum adalah salah satu interface yang dapat digunakan karena mempunyai sifat penghantar listrik yang baik serta tahan terhadapat asam sulfat. Pada penelitian ini peneliti mengunakan metoda penumbuhan nanopartikel platinum dengan cara kimia basah dengan teknik penumbuhan berulang. Pada gambar dibawah ditunjukkan FSEM mikrograf stanles steel foil sebelum dan sesudah diberi penambahan platinum nano partikel.

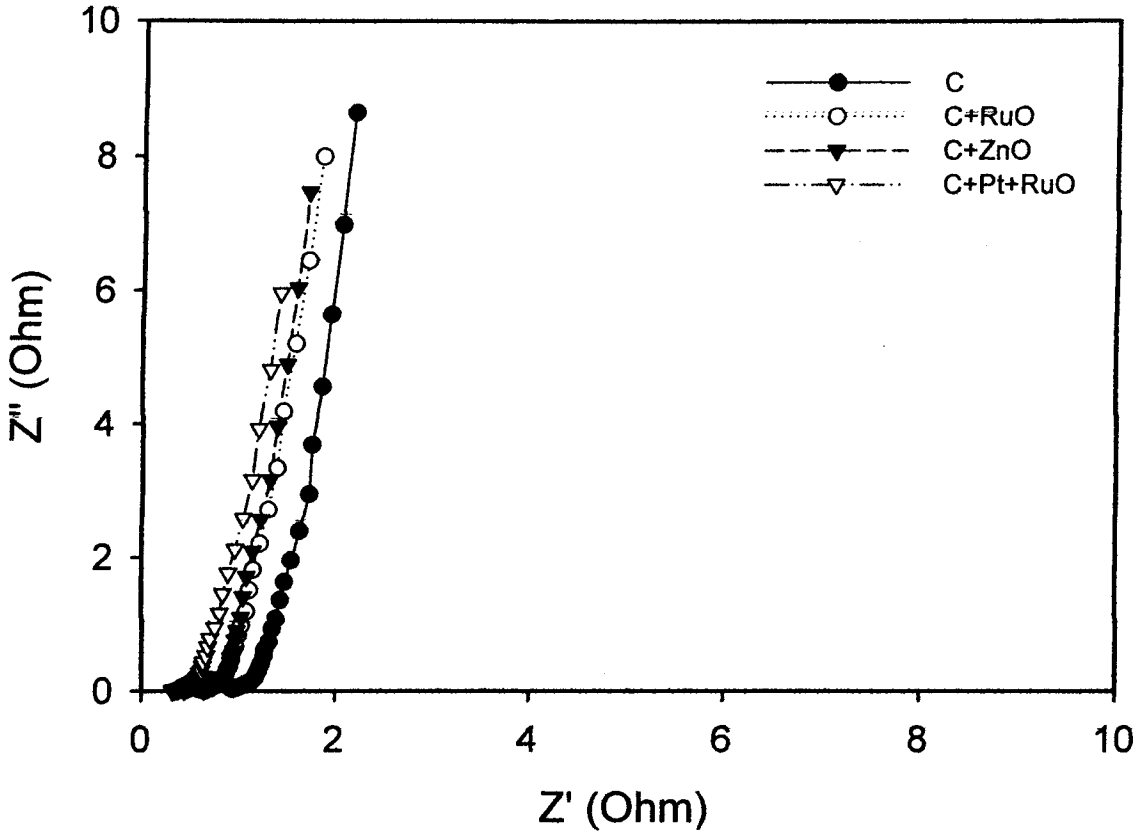


Gambar. 4.8. Penumbuhan platinum nano partikel pada permukaan pengumpul arus stanles stel, A dan B menunjukkan FESEM untuk stanless stel 316L untuk pembesaran 5k dan 50k, C dan D menunjukkan FESEM untuk stanles stel setelah penumbuhan platinum nano partikel.

Dari gambar diatas dapat dilihat bahwa nano partikel platinum dapat ditumbuhkan diatas permukaan stanles steel. Platinum nano partikel yang telah ditumbuhkan dapat dengan jelas terlihat tersebar secara merata diatas permukaan stanlees. Partikel yang dihasilkan berbentuk speris dengan ukuran kecil dari 50nm.

4.5. Fabrikasi sel superkapasitor.

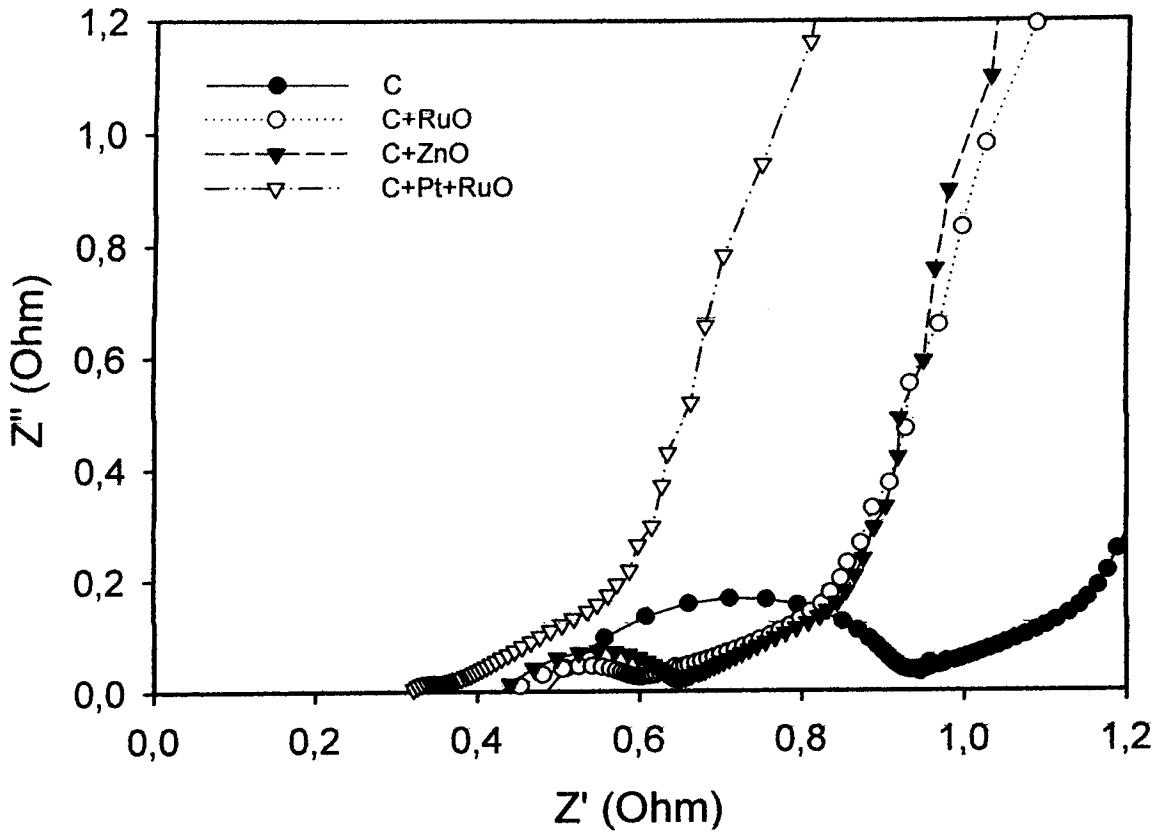
Pembuatan sel superkapasitor juga telah dilakukan mengunakan elektroda yang diperoleh dari variasi waktu aktivasi. Kondisi optimum elektroda yang dipilih sebagai elektroda dasar dari penelitian ini adalah elektroda karbon yang berasal dari serbuk gergaji kayu karet dan diaktifasi secara fisika mengunakan gas CO_2 dalam waktu aktivasi 4 dengan metoda aktivasi multi langkah. Hasil lengkap pengukuran ditunjukkan pada data-data berikut. Pada gambar 4.9 ditunjukkan Nyquis plot untuk seluruh sel superkapasitor yang di bangun dari elektroda karbon sebagai dasar, elektroda karbon+Rhutenium oksida, elektroda karbon+zink oksida, dan stanlees stell+Platinum nano partikel+elektroda karbon+Rhutenium oksida. Dari gambar dapat diamati bahwa nilai Z" semakin kecil untuk setiap perubahan struktur elektroda yang dilakukan. Untuk elektroda karbon keadaan dasar nilai Z" sebesar 7,5 ohm, sedangakan setelah dilakukan penanmbahan Rhutenium Oksida nilai Z" menjadi 7.0 ohm sedangkan bila dilakukan penambahan dengan Zink Oksida maka nilai Z" sebesar 6.5 Ohm dan jika dilakukan penambahan Platinum nanopartikel dan elektroda yang dipakai adalah yang telah ditumbuhi Rhutenium oksida nilai ini menjadi 5.9 Ohm. Berdasarkan rumus $Csp = - 2/(2\pi fZ"m)$ dapat ditentukan nilai kapasitan spesifik sel superkapasitor. Berdasarkan rumus diatas dapat diamati bahwa nilai kapasitan spesifik berbanding terbalik dengan nilai Z", semakin kecil nilai Z" maka akan semakin besar nilai kapasitan spesifik yang dihasilkan. Nilai kapasitan spesifik ditunjukkan pada tabel 4.1. Dari tabel 4.1 dapat diamati bahwa nilai kapasitan spesifik mengalami peningkatan dengan penambahan nano-partikel metal oksida Ru dan Zn dan mengalami penambahan yang cukup berarti bila dilakukan penambahan nano partikel platinum pada pengumpul arus.



Gambar 4.9. Nyquis plot sel superkapasitor untuk variasi penambahan material aktif elektrokimia

Sedangkan pada gambar 4.10, yang merupakan perbesaran dari gambar 4.9 pada jangkauan frekwensi tinggi (40 kHz s/d 10 Hz). Dapat diamati kurva yang ditunjukkan terdiri dari tiga bahagian yaitu, a setengah lingkaran, b garis miring 45 derajat dan c garis yang hampir linier tegak. Juga dapat diamati bahwa variasi penambahan metal oksida setengah lingkaran yang dihasilkan semakin kecil. Perbedaan ini mungkin disebabkan oleh perubahan struktur pori elektroda karbon, dimana dengan adanya partikel logam oksida yang ditumbuhkan pada permukaan elektroda karbon akan mengurangi pori elektroda karbon karena tertimbun oleh kehadiran logam oksida.

.



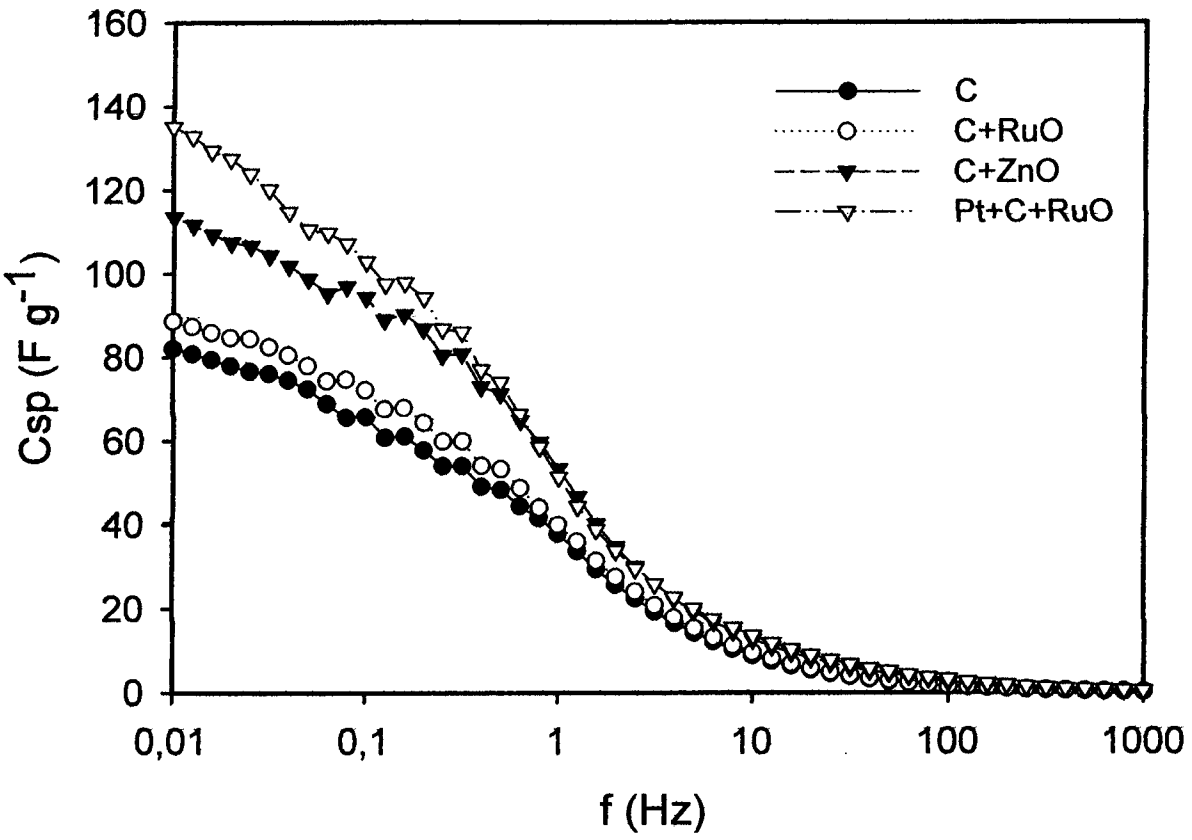
Gambar 4.10. Nyquis plot sel superkapasitor untuk variasi penambahan material aktif elektrokimia dengan jangkauan frekuensi 53.000 Hz hingga 10 Hz

Dari gambar 4.10 dengan mengunakan fiting setengah lingkaran dapat diperoleh nilai tahan sel yang terdiri dari Rs dan Esr, dimana masing-masing adalah : nilai tahanan elektrolit dan nilai tahanan seri sel.

Tabel 4.5. Nilai tahan sel untuk superkapasitor mengunakan elektroda karbon dengan variasi waktu aktivasi

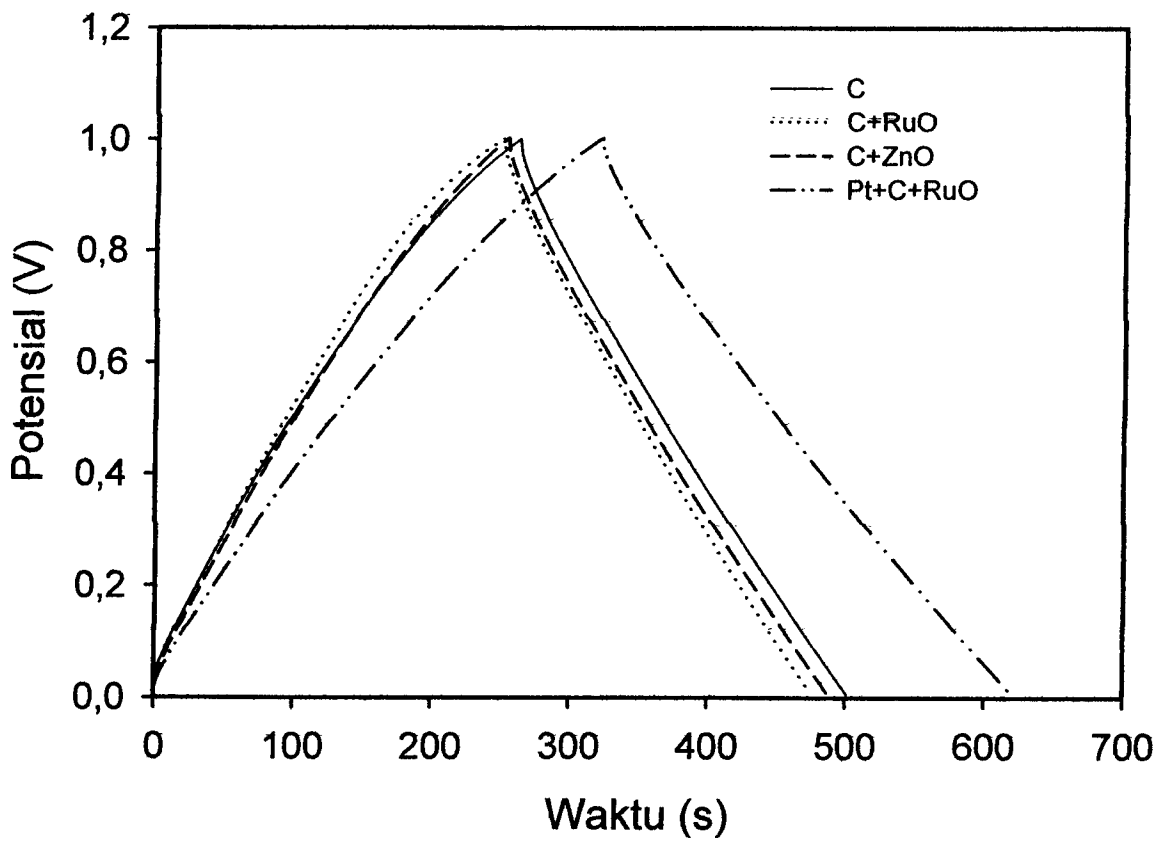
Sel	Rs (Ohm)	ESR (Ohm)
C	0,484	0,458
C+RuO	0,445	0,172
C+ZnO	0,436	0,217
Pt+C+RuO	0,316	0,068

Dari tabel 4.5 Ditunjukan variasi nilai Rs dan Esr terhadap variasi penambahan bahan aktif elektrokimia. Dapat diamati bahwa nilai Rs mengalami pengurangan dengan adanya penambahan material aktif elektrokimia yaitu 0,484 Ohm menjadi 0,436 Ohm dengan penambahan ZnO dan mejadi 0,316 Ohm setelah penambahan Platinum nano partikel, hal ini menunjukkan bahwa penambahan material aktif elektrokimia dan platinum nano partikel dapat meningkatkan kinerja elektrolit atau cas transfer yang terjadi antara elektrolit dan elektroda. Sedangkan untuk nilai Esr yang merupakan nilai tahan seri antara antara muka pengumpul arus dan elektroda juga terjadi pengurangan yang cukup berarti yaitu 0,458 Ohm menjadi 0,068 Ohm. Dengan nilai tahan yang rendah ini diharapkan transfer muatan menjadi lebih cepat sehingga dapat diharapkan akan terjadi peningkatan daya sel superkapasitor yang dihasilkan.



Gambar 4.11. Spesifik kapasitan fungsi frekuensi untuk variasi penambahan bahan aktif elektrokimia.

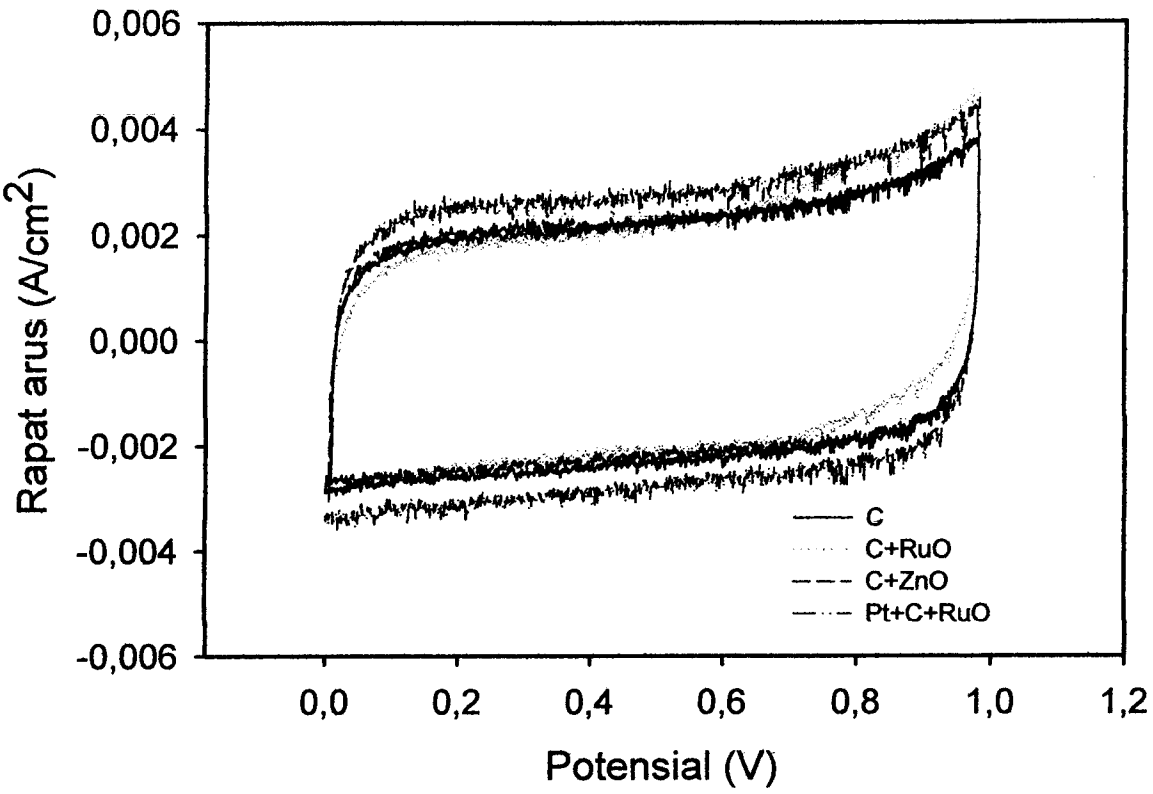
Pada gambar 4.11 diatas ditunjukkan ketergantungan kapasitan spesifik untuk masing-masing bahan dengan frekeuensi yang diberikan. Dari gambar dapat diamati dengan jelas bahwa nilai kapasitan spesifik akan meningkat seiring dengan penurunan nilai frekuensi. Dari gambar juga dapat diamati bahwa pada frekuensi 0,01 Hz nilai kapasitan spesifik sel superkapasitor dengan penambahan Platinum nano partikel pada stanlis steel dan elektroda karbon dengan ditambah Rhutenium oksida mempunyai nilai kapasitan spesifik terbesar yaitu sebesar 138 F/g. Dibandingkan dengan karbon pada keadaan dasar dengan nilia kapasitan spesifik sebesar 82 F/g. Artinya telah terjadi penambahan kapasitan sebesar 56 F/g atau telah terjadi penambahan lebih dari 65%.



Gambar 4.12. Pengukuran cas-discas sel superkapasitor dengan variasi penambahan material aktif elektrokimia dengan rapat arus discas sebesar 10 mA/cm^2.

Pada gambar 4.12 ditunjukkan kurva cas-discas pada arus konstan untuk sel superkapasitor dengan variasi penambahan material aktif elektrokimia. Secara umum bentuk kurva cas-discas untuk semua elektroda hampir mendekati simetri, hal ini menunjukkan keadaan kapasitif yang baik. Dapat juga diamati pada gambar bahwa penambahan bahan aktif elektrokimia dapat meningkatkan jumlah muatan yang dapat disimpan hal ini ditunjukkan dengam waktu discas yang lebih lama khususnya untuk sel dengan penambahan Platinum nano partikel dan Rhutenium oksida. Hal ini akan sebanding dengan nilai kapasitan spesifik yang dapat dihasilkan

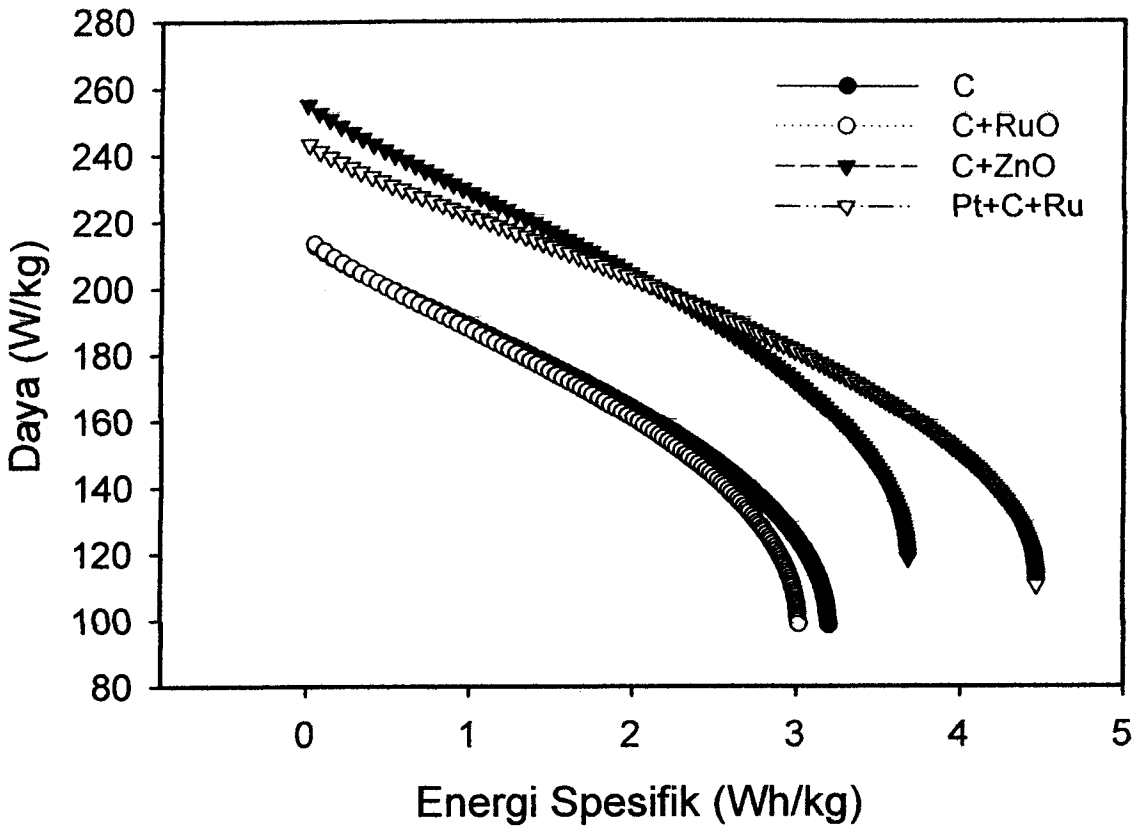
Berdasarkan gambar 4.12 dapat ditentukan nilai kapasitan spesifik elektroda yang digunakan. Perhitungan ini dilakukan pada keadaan discas siklus kedua dan hasil nya ditampilkan pada Tabel 4.6. Nilai kapasitan spesifik ditentukan berdasarkan rumus $Csp = 2.(t2-t1)I/(V1-V2)m$, dimana t1, t2, V1, V2, i dan m adalah waktu saat awal discas, waktu saat akhir discas, potensial saat awal discas, potensial saat akhir discas, rapat arus discas dan massa satu elektroda. Nilai kapasitan spesifik yang diperoleh dengan metoda ini mempunyai niai yang hampir sama dengan yang diperoleh mengunakan metode impedan spektroskopi. Kedaan optimum dicapai untuk sel superkapasitor dengan penambahan Platinum nano partikel dan Rhutenium oksida. Hasilnya ditunjukkan pada tabel 4.6.



Pada Gambar 4.13 ditunjukkan siklus voltamogram pada laju scan 1mV s^{-1} dengan jendela potensial 0.1 - 1 V. Dapat diamati bahwa curva yang dihasilkan mendekati bentuk empat persegi, ini menunjukkan sifat kapasitif yang baik. Dari gambar 4.13 dapat dihitung nilai spesifik kapasitan mengunakan rumus berikut : $C = 2I/(s \times m)$, dimana I, s dan m adalah rapat arus, laju scan dan massa efektif elektroda. Hasil pengukuran nilai kapasitan spesifik juga ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6. Kapasitan spesifik dengan beberapa metoda pengukuran

Sel	GV (10mA/cm2) F/g	CV (Sr 1mV/s) F/g	EIS (10mV) F/g
C	107,76	105,35	82,04
C+RuO	101,03	93,34	88,55
C+ZnO	126,37	119,98	113,41
Pt+C+RuO	151,4	134,65	135,02



Gambar. 4.14. Nilai daya dan energi spesifik variasi penambahan bahan aktif elektrokimia

Cas dan discas juga mencerminkan penyimpanan energi listrik. Hubungan antara energi spesifik dan daya spesifik ditampilkan dalam plot Ragone, Gambar.4.14. Spesifik energi dan daya ditentukan berdasarkan persamaan, E = (Vit) / m dan P = (i × V) / m, dimana i, V dan m adalah rapat arus (A), tegangan (V) tidak termasuk penurunan iR terjadi pada awal discas (Gambar.4.12), dalam jam dan massa (kg). Spesifik energi dan daya untuk nilai rapat arus tertentu yang telah dihitung ditunjukkan pada table 4.7.

Tabel 4.7. Energi dan daya spesifik

Sel	Energi Wh/kg	Daya W/kg
C	3,19	98,48
C+RuO	3,01	98,84
C+ZnO	3,68	118,67
Pt+C+RuO	4,46	110,51