

## Efek Penumbuhan Nanopartikel Platinum pada Elektroda Karbon Terhadap Prestasi Superkapasitor

Iwantono Barmawi<sup>1</sup>, Erman Taer<sup>1</sup> dan Akrajas Ali Umar<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Riau, Jl. HR Soebrantas KM 12,5 Simpang Baru 28293 Pekanbaru Riau

<sup>2</sup>Institute of Microengineering and Nanoelectronics, University Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi, Selangor-Malaysia

Email: iwan\_tono@yahoo.co.uk

### Abstrak

Penumbuhan nanopartikel platinum (PtNs) telah berhasil dilakukan di atas permukaan elektroda karbon. Penumbuhan PtNs dilakukan dengan metoda kimia basah. Sel superkapasitor dibuat dengan bentuk koin menggunakan pengumpul arus stainless steel 316 L, elektroda karbon dari serbuk gergaji kayu karet dan asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) digunakan sebagai elektrolit. Karakterisasi pada PtNs dilakukan menggunakan imbasan elektron mikroskop emisi medan (FESEM), difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui morfologi dan struktur dan impedan spektroskopi elektrokimia (EIS) dilakukan untuk menguji prestasi sel. Diketahui bahwa PtNs dapat tumbuh dengan merata pada seluruh permukaan elektroda karbon dengan ukuran yang seragam. Hasil karakterisasi difraksi sinar-X menginformasikan bahwa unsur platinum pada nanopartikel yang telah ditumbuhkan menghasilkan puncak difraksi pada sudut  $2\theta = 39,72^\circ$  dengan orientasi bidang kristal *hkl* (111). Hasil pengukuran impedansi spektroskopi elektrokimia pada sel superkapasitor mendapatkan nilai kapasitansi spesifik sebesar 8,81 dan 20,2 F/g untuk elektroda karbon (tanpa dan dengan nanopartikel platinum) pada konsentrasi larutan elektrolit  $H_2SO_4$  1 M. Pada nilai konsentrasi  $H_2SO_4$  0,25 M dan 0,5 M nilai kapasitansi spesifik yaitu 9,54 F/g dan 21,67 F/g.

**Kata Kunci:** Nanopartikel platinum, Superkapasitor, Impedan spektroskopi elektrokimia

### Abstract

*Growth of platinum nanoparticles (PtNs) has successfully done on carbon electrode surface. The PtNs were grown on the substrates by wet chemical method. Supercapacitor cells have been made in coin form using stainless steel 316L current collector, carbon electrode made from rubber wood sawdust and sulfate acid electrolyte. Characterization of PtNs has been carried out using field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD) for morphology and structure analysis and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for performance measurements. Results of the characterizations inform that the PtNs grow uniformly on the surface of the carbon electrode with relatively in the same sizes. Results of XRD inform that platinum on the nanoparticles represents one diffraction peaks on  $2\theta = 39.72^\circ$  with crystalline orientation *hkl* (111). Impedance electrochemical spectroscopy measurements on supercapacitor cells result the specific capacitance of about 8.81 F/g and 20.2 F/g, respectively for the carbon electrode (with and without platinum nanoparticles) on electrolyte solution concentration of 1 M. The measurements on different concentrations (0.25 M and 0.5 M) result the specific capacitance of 9.54 F/g and 21.67 F/g, respectively.*

**Keywords:** Platinum Nanoparticles, Supercapacitor, Electrochemical impedance spectroscopy

### 1. PENDAHULUAN

Prestasi dari sel superkapasitor seperti, impedansi, dan rapat energi sangat bergantung pada kontak antara pengumpul arus dan elektroda karbon yang digunakan [1].

Elektroda karbon, seperti grafit, karbon teraktivasi dan karbon glas sudah banyak digunakan yang dihubungkan dengan pengumpul arus secara kontak langsung dengan pemisah dan elektrolit [2,3]. Beberapa cara telah dilakukan untuk meningkatkan kontak antara pengumpul

arus dan elektroda karbon seperti, penambahan lapisan karbon pada pengumpul arus [4] dan penumbuhan lapisan emas pada pengumpul arus [5]. Penumbuhan nanopartikel logam pada permukaan elektroda karbon diharapkan dapat meningkatkan prestasi dari sel superkapasitor. Salah satu bahan logam yang dapat digunakan sebagai katalis adalah platinum, karena mempunyai kestabilan yang baik. Platinum dapat ditumbuhkan dalam struktur nano [6]. Penambahan nanopartikel platinum pada bahan karbon telah dapat dilakukan seperti yang telah dilaporkan [7, 8]. Sehingga diharapkan porositi elektroda karbon dapat dipertahankan dan sifat penghantar dapat ditingkatkan dan peningkatan prestasi superkapasitor dapat diperoleh.

Pada penelitian ini, nanopartikel platinum ditumbuhkan pada permukaan elektroda pelet karbon dengan metode kimia basah. Nanopartikel platinum tersebut diharapkan dapat berperan ganda, yaitu sebagai antarmuka maupun sebagai katalis sehingga disamping mampu menurunkan nilai ohmik kontak juga untuk meningkatkan nilai kapasitansi elektroda karbon. Elektroda karbon dihasilkan dengan menggunakan metode yang telah kami laporkan sebelumnya [9]. Pengujian terhadap penumbuhan nanopartikel platinum dilakukan dengan menggunakan imbasan elektron mikroskop emisi medan (FESEM) dan EDX untuk mengetahui mikrostruktur dan jenis serta persentase atom yang dihasilkan. Pengujian difraksi sinar-X (XRD) juga dilakukan. Sedangkan untuk menentukan nilai kapasitansi spesifik sel superkapasitor digunakan metode impedan spektroskopi elektrokimia (EIS).

Pada penelitian kali ini, dilakukan perbaikan teknik penyiapan elektroda karbon dan metode penumbuhan nanopartikel platinum, yaitu dengan menerapkan teknik penumbuhan berulang dan memberikan perlakuan variasi konsentrasi larutan asam askorbid dan larutan CTAB serta larutan penumbuh.

## 2. TEORI DAN METODE

Superkapasitor yang menggunakan bahan karbon sebagai elektrodanya memiliki banyak keuntungan, diantaranya: 1) harga yang relatif murah, 2) luas permukaan yang besar, 3) mudah diperoleh, 4) teknologi produksi sudah berkembang. Pengukuran nilai kapasitansi spesifik superkapasitor dapat dilakukan dengan menggunakan metode EIS. Kurva Nyquist yang dihasilkan dari data EIS merepresentasikan 3 bagian frekuensi: bagian setengah lingkaran berhubungan dengan tahanan pemindahan muatan atau tahanan polarisasi,  $R_p$ . Perpotongan setengah lingkaran pada bagian kiri dari sumbu real adalah tahanan larutan,  $R_s$ . Diameter dari setengah lingkaran adalah menunjukkan polarisasi tahanan,  $R_p$ . Garis lurus dengan kemiringan  $45^\circ$

berkaitan dengan impedan Warburg yang dihasilkan oleh difusi ion elektrolit pada poros elektroda. Garis vertikal pada sumbu real disebabkan oleh sifat kapasitif murni. Kapasitan spesifik dapat dihitung dengan menggunakan impedan plot berdasarkan rumus [15]:

$$C = -\frac{2}{2\pi f \times Z'' \times m} \quad (1)$$

dimana  $f$  dan  $Z''$  adalah frekuensi dan impedan imajiner,  $m$  adalah berat material aktif.

### 2.1. Pembuatan Pelet Karbon Aktif

Serbuk gergaji kayu karet pertama-tama diprakarbonisasi pada temperatur rendah, digiling selama 36 jam dan diayak dengan ukuran partikel kurang dari 53 mikron. Pelet hijau dibuat menggunakan cetakan dengan diameter 20 mm pada tekanan 8 metrik ton. Pelet karbon dihasilkan melalui karbonisasi pada suhu  $600^\circ\text{C}$  dalam lingkungan gas  $\text{N}_2$  menggunakan profil pemanasan bertingkat. Pelet karbon kemudian diaktivasi menggunakan gas  $\text{CO}_2$  pada suhu  $800^\circ\text{C}$  dan ditahan selama satu jam, kemudian dicuci dengan air destilasi hingga pH nya netral. Luas permukaan BET pelet karbon ditentukan dengan menggunakan metode serapan gas  $\text{N}_2$  pada suhu  $-196^\circ\text{C}$  dengan alat ASAP 2010 [16].

### 2.2. Penumbuhan Nanopartikel Platinum

Penumbuhan nanopartikel platinum dilakukan dengan merendam elektroda karbon dalam larutan penumbuhan dengan konsentrasi larutan asam askorbid 0,2 M dan konsentrasi larutan penumbuh platinum ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) 1M. Penumbuhan nanopartikel dilakukan dalam dua kali penumbuhan dengan waktu penumbuhan 4 jam + 4 jam.

### 2.3. Karakterisasi FESEM dan XRD

Untuk menentukan struktur elektroda karbon yang terbentuk setelah ditumbuhi nanopartikel platinum, perlu dilakukan uji XRD (X-ray diffraction) dan uji FESEM (field emission scanning electron microscopy). Uji ini dilakukan untuk meninjau morfologi permukaan pelet karbon meliputi penyebaran penumbuhan nanopartikel platinum yang dihasilkan. Pengujian FESEM dilakukan dengan alat model supra 55 pv, sedangkan pengujian XRD dilakukan menggunakan alat Bruker Advanced X-Ray Solution (AXS) model D8. Uji EDX (Electron diffraction X-ray) juga dilakukan untuk mengetahui prosentase platinum yang tumbuh.

### 2.4. Pengukuran Elektrokimia

Prestasi kapasitif seluruh sampel karbon diuji dengan metode pengukuran impedan spektroskopi elektrokimia dalam sebuah sel superkapasitor yang dibuat sendiri menggunakan pengumpul arus stainless steel 316L foil, pemisah berbentuk cincin yang dibuat dari teflon dan

larutan  $H_2SO_4$  1M; 0,5 M dan 0,25 M digunakan sebagai elektrolit. Elektroda kerja dibuat dengan ukuran, massa dan tebal masing-masing 80 – 90 mg dan 0,4-0,5 mm. Elektrolit disalurkan ke dalam sel superkapasitor dengan cara injeksi. Setelah ditunggu selama 30 menit, kemudian pengukuran dilakukan.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

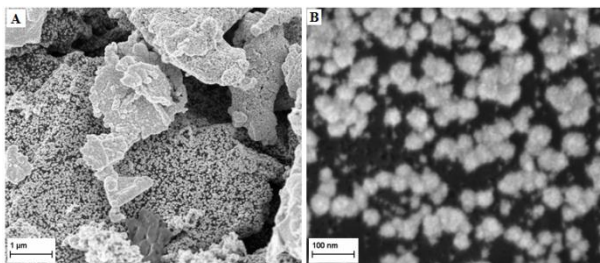
Data-data dasar elektroda karbon yang dihasilkan ditunjukkan pada Tabel 1. Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa elektroda karbon ini mempunyai luas permukaan BET dan konduktivitas listrik yang cukup tinggi, sehingga elektroda ini layak digunakan sebagai elektroda untuk aplikasi pada superkapasitor [11].

**TABEL 1.** Nilai porositi sampel

$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	$S_{meso}$ m <sup>2</sup> /g	$V_{mikro}$ cm <sup>3</sup> /g	$V_{meso}$ cm <sup>3</sup> /g	D nm	$\sigma$ S/cm	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>
733,99	57,54	0,307	0,101	2,224	0,0068	0,748

#### 3. 1. Tinjauan FESEM dan EDX

Hasil penumbuhan nanopartikel platinum pada permukaan elektroda karbon yang disiapkan dengan kondisi konsentrasi asam askorbid 0,2 M dan konsentrasi  $K_2PtCl_4$  1 M dengan waktu penumbuhan 4 jam + 4 jam ditampilkan pada Gambar 1 di bawah ini.

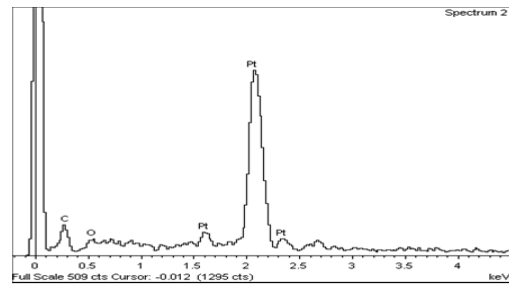


**GAMBAR 1.** Nanopartikel platinum pada elektroda karbon (A) perbesaran 10.000X dan (B) 100.000X.

Pada Gambar 1 ditunjukkan bahwa nanopartikel platinum yang tumbuh berbentuk bulat dan bergumpal-gumpal. Nanopartikel tersebut tumbuh merata ke seluruh bagian permukaan dengan ukuran partikel yang hampir sama dan merata. Pengukuran dilakukan dengan program image j, dari 50 partikel yang diukur diketahui ukuran rata-rata partikel platinum yang tumbuh di atas permukaan elektroda karbon adalah sekitar 47,29 nm dengan partikel terbesar 68,21 nm dan terkecil 25,54 nm.

Selanjutnya untuk melihat apakah benar nanopartikel tumbuh di atas permukaan elektroda karbon, maka dilakukan uji EDX. Hasil uji EDX untuk nanopartikel platinum diperlihatkan pada Gambar 2, sedangkan

prosentase setiap elemen yang terdapat pada sampel dari hasil uji EDX diperlihatkan pada Tabel 2.



**GAMBAR 2.** EDX nanopartikel platinum pada karbon.

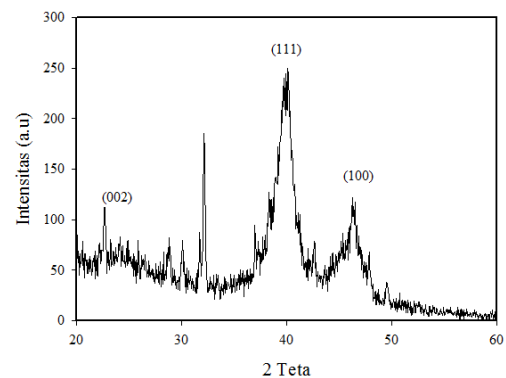
**TABEL 2.** Prosentase elemen pada sampel

Elemen	Berat%	Atom%
C	15,78	66,39
O	4,07	12,85
Pt	80,15	20,76
Total	100	100

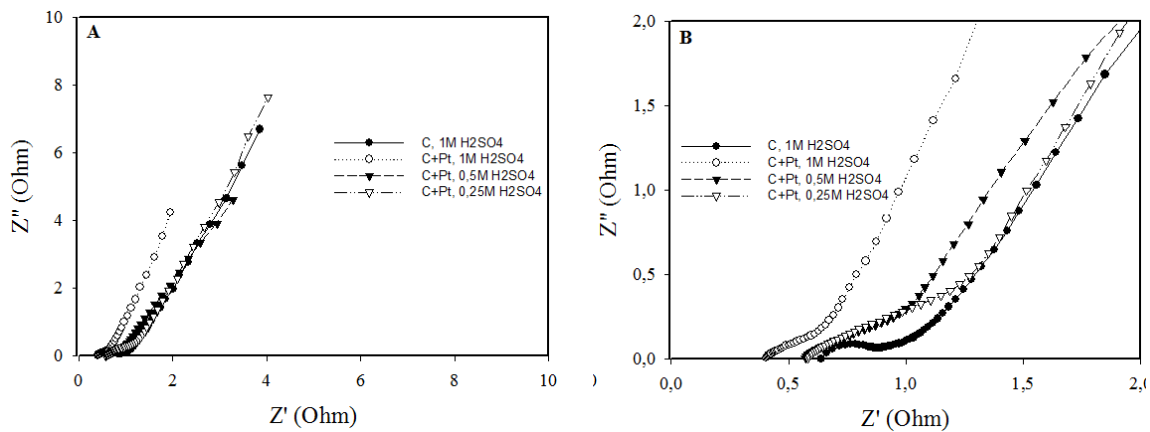
Dari Gambar 2 dan Tabel 2 terlihat bahwa berdasarkan spektrum EDX diketahui bahwa nanopartikel platinum memang tumbuh di permukaan karbon. Prosentase berat nanopartikel platinum yang tumbuh begitu dominan yaitu 80,15% sedangkan prosentase berat atomnya 20,76%.

#### 3.2. Tinjauan XRD

Hasil uji difraksi sinar-X diperlihatkan pada Gambar 3, yang memperlihatkan dengan jelas terdapatnya tiga puncak. Puncak pada sudut  $2\theta = 22,32$  dan  $2\theta = 45,28$  yang berkaitan dengan bidang (002) dan (100) yang menunjukkan struktur karbon yang amorf, sedangkan puncak yang terdapat pada  $2\theta = 39,72$  yang berkaitan dengan bidang (111) menunjukkan kehadiran platinum nanopartikel dalam bentuk setengah kristal [15].



**GAMBAR 3.** Difraktogram XRD dari sampel yang telah ditumbuhkan nanopartikel platinum di atasnya.



**GAMBAR 4.** Kurva Nyquist dari sel superkapasitor elektroda karbon dengan nanopartikel platinum pada daerah frekuensi (A) 10.000 Hz hingga 0,1Hz (B) perbesaran dari (a) pada frekuensi 10.000 Hz hingga 3.000 Hz.

**TABEL 3.** Parameter sel superkapasitor elektroda karbon dengan dan tanpa nanopartikel platinum

Sel	$R_s$ (Ohm)	$R$ (Ohm)	$Z''$ (Ohm)	$m$ (g)	$C_{sp}$ (F/g)
C ( $H_2SO_4$ 1M)	0,69	0,22	62,03	0,0582	8,82
C+Pt ( $H_2SO_4$ 1M)	0,4	0,15	27,99	0,0564	20,2
C+Pt ( $H_2SO_4$ 0,5M)	0,56	0,22	23,99	0,0613	21,66
C+Pt ( $H_2SO_4$ 0,25M)	0,58	0,27	50,68	0,0659	9,54

Keterangan: C: Karbon; M: Molaritas; Pt: Nanopartikel Platinum;  $R_s$ : Tahanan elektrolit;  $R$ : Tahanan sel superkapasitor;  $Z''$ : Impedansi imajiner;  $m$ : Massa satu elektroda;  $C_{sp}$ : Kapasitansi spesifik

### 3.3. Tinjauan Impedansi Spektroskopi Elektrokimia

Sel superkapasitor dibangun dengan bentuk struktur koin sel. Pengumpul arus yang digunakan adalah stainless steel 316 L foil. Pengujian yang dilakukan pada sel superkapasitor adalah pengujian EIS dengan menggunakan peralatan Electrochemical Interface Solatron 1280. Pada Gambar 4 ditunjukkan kurva Nyquist sel superkapasitor yang terdiri dari tiga bagian utama, yaitu pada frekuensi tinggi terlihat bagian setengah lingkaran yang menunjukkan bahwa elektroda pelet karbon yang dihasilkan mempunyai struktur yang berpori. Bagian mendatar yang membentuk sudut 45° menunjukkan terjadinya difusi di dalam karbon pelet. Bagian ketiga yaitu garis tegak lurus yang terjadi pada frekuensi rendah menunjukkan sifat kapasitif dari elektroda.

Dari kurva Nyquist tersebut dapat ditentukan nilai kapasitansi spesifik dari sel superkapasitor menggunakan elektroda pelet karbon yang telah ditumbuhi nanopartikel platinum, dan kemudian dibandingkan dengan menggunakan elektroda karbon tanpa nanopartikel platinum. Tabel 3 memperlihatkan nilai kapasitansi spesifik sel superkapasitor hasil perhitungan berdasarkan kurva Nyquist.

Berdasarkan hasil perhitungan nilai kapasitansi spesifik yang ditunjukkan pada Tabel 3 dapat dilihat

bahwa terjadi peningkatan nilai kapasitansi spesifik setelah dilakukan penumbuhan nanopartikel platinum. Kapasitansi spesifik sel superkapasitor dengan menggunakan elektrolit  $H_2SO_4$  1M sebelum ditumbuhi nanopartikel platinum adalah sebesar 8,82 F/g. Nilai  $C_{sp}$  ini naik secara signifikan menjadi 20,20 F/g naik sekitar 230%, setelah nanopartikel tumbuh di atas elektroda pelet karbon. Nilai  $C_{sp}$  tertinggi sebesar 21,66 F/g dicapai ketika menggunakan konsentrasi elektrolit 0,5M. Keadaan ini disebabkan pada nilai molaritas asam sulfat 1 M tingkat keasaman elektrolit cukup kuat sehingga menyebabkan kerusakan pada PtNs sedangkan pada nilai molaritas asam sulfat 0,25 M jumlah ion tidak cukup banyak untuk menghasilkan lapisan muatan ganda pada permukaan elektrolit dan elektroda karbon, keadaan optimum terjadi pada nilai molaritas 0,5M.

## 4. KESIMPULAN

Penumbuhan nanopartikel platinum di atas elektroda karbon poros telah berhasil dilakukan dan mempunyai pengaruh yang signifikan dalam peningkatan nilai kapasitansi spesifik elektroda karbon. Bentuk nanopartikel platinum yang dihasilkan dengan metoda kimia basah adalah bulat dan tumbuh merata pada permukaan elektroda karbon. Pengukuran ukuran nanopartikel platinum dilakukan terhadap 50 partikel, diketahui

ukuran rata-rata partikel platinum yang tumbuh adalah sekitar 47,29 nm dengan partikel terbesar 68,21 nm dan terkecil 25,54 nm. Nilai kapasitansi spesifik telah meningkat yaitu dari 8,82 F/g menjadi 20,20 F/g (pada nilai konsentrasi asam sulfat 1 M) dengan penambahan nanopartikel platinum, atau naik sebesar 230%. Sedangkan nilai kapasitansi maksimum tertinggi sebesar 21,66 F/g dicapai ketika menggunakan elektrolit asam sulfat dengan konsentrasi 0,5 M.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Kami haturkan penghargaan yang sebesar-besarnya pada Kementerian Pendidikan Nasional karena telah memberikan dukungan dana sepenuhnya untuk kegiatan ini melalui Dana DIPA Universitas Riau tahun anggaran 2010.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] F. C. Wu, R. L. Tseng, dan C.C. Hu, Physical and Electrochemical Characterization of Activated Carbon Prepared from Firwoods for Supercapacitors, *J. Power. Sour*, **138**, 351 (2004).
- [2] R. Kotz dan M. Carlen, Principles and Applications of Electrochemical Capacitors, *Electrochim. Acta*, **45**, 2483 (2000).
- [3] A. Burke, Ultracapacitor: Why, How, and Where is Technology, *J. Power. Sour*, **91**, 37 (2000).
- [4] P. L. Taberna, C. Portet, dan P. Simon, Electrode Surface Treatment and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study on Carbon/Carbon Supercapacitors", *Appl. Phys A*, **82**, 639 (2006).
- [5] C. C. Hu dan W.C. Chen, Effects of Substrates on the Capacitive Performance of RuOX.nH<sub>2</sub>O and Activated Carbon-RuO<sub>x</sub> Electrodes for Supercapacitors, *Electrochim. Acta*, **49**, 3469, (2004).
- [6] M. Deraman, R. Omar dan S. Zakaria, Electrical and Mechanic Properties of Carbon Pellets from Acid (HNO<sub>3</sub>) Treated Self-adhesive Carbon Grain from Oil Palm Empty Fruit Bunch, *J. Mater. Sci*, **37**, 3329 (2002).
- [7] H. Kog, Y. Umemura, H. Ishihara, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki dan H. Wariishi, Paper-structured Fiber Composites Impregnated with Platinum Nanoparticles Synthesized on a Carbon Fiber matrix for Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides, *Appl. Catal B: Environmental*, **90**, 699 (2009).
- [8] L. Bo, X. Quan, X. Wang, dan S. Chen, Preparation and Characteristics of Carbon-Supported Platinum Catalyst and its Application in the Removal of Phenolic Pollutants in Aqueous Solution By Microwave-Assisted Catalytic Oxidation, *J. Hazard. Mater*, **157**, 179 (2008).
- [9] G. Chang, M. Oyama, dan K. Hirao, Platinum Nano-Cluster Thin Film Formed on Glassy Carbon and The Application for Methanol Oxidation, *Thin Solid Films*, **515**, 3311 (2007).
- [10] M. Oyama, Wet Chemical Preparation and Electrochemical Application of Metal Nanoparticle-Attached Indium Tin Oxide Electrodes, *Rev. Polarography*, **53**(1), 3 (2007).
- [11] E. Taer, M. Deraman, I. A. Talib, A. A. Umar, M. Oyama, dan R. M. Yunus, Physical and Electrochemical Properties of Activated Carbon Pellets from Pre-carbonized Rubber Wood Sawdust by CO<sub>2</sub> Activation, *Curr. App. Phys*, **10**, 1071 (2010).
- [12] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gotessfeld, dan J. P. Ferrais, Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capasitor, *J. Power. Sour*, **47**, 89 (1994).
- [13] Y. Zhu, Haoquan, W. Li, dan X. Zhang, Resorcinol-Formaldehyde Based Porous Carbon as an Electrode Material for Supercapacitor, *Carbon*, **45**, 160 (2007).
- [14] Iwantono, E. Taer, dan A. A. Umar, Peningkatan Sifat Listrik dan Elektrokimia Pelet Karbon Superkapasitor Menggunakan Nanopartikel Platinum dan Palladium, Laporan Penelitian Fundamental 2009. Lemlit Universitas Riau, Pekanbaru, November, 2009.
- [15] E. Taer, M. Deraman, I. A. Talib, S. A. Hashmi, dan A. A. Umar, Growth of Platinum Nanoparticles on Stainless Steel 316L Current Collectors to Improve Carbon-Based Supercapacitor Performance, *Electrochimica Acta*, **56**, 10217 (2011).
- [16] A. W. Paul dan O. Clyde, Analytical methods in fine particle technology, Norcross: Micromeritics instrument Corp, 1997, hal. 55-57.