

DOPING GRAPHENE OKSIDA MENGGUNAKAN BORIC ACID (H₂BO₃) UNTUK MENINGKATKAN KINERJA COIN CELL SUPERKAPASITOR

Nurlia P. Sari¹, Andita N.F Ganda²

¹ Teknik Mesin, Politeknik Negeri Malang
nurlia_ps@polinema.ac.id

² Teknik Mesin, Universitas Negeri Surabaya
anditaganda@unesa.ac.id

Abstrak— Doping boron pada graphene oksida adalah salah satu metode yang efektif untuk memodifikasi sifat elektron pada superkapasitor. Tujuan penelitian ini membandingkan kinerja coin cell superkapasitor berelektroda graphene dan graphene yang telah didoping boron. Graphene oksida dibuat dengan metode Hummers termodifikasi, dilanjutkan dengan proses pendopingan boron dengan penambahan bahan kimia boric acid diikuti proses pirolisis dalam atmosfer argon dan hidrogen pada temperatur tinggi yang selanjutnya digunakan sebagai elektoda (anoda dan katoda) pada *coin cell* superkapasitor. Hasilnya menunjukkan penambahan dopan boron pada graphene mengakibatkan penyerapan elektrolit yang lebih rendah pada awal pengujian, sehingga menyebabkan kapasitas spesifik diawal cenderung rendah namun lebih stabil, sedangkan di akhir pengujian kapasitas spesifik dopan boron cenderung lebih tinggi dari pada graphene tanpa dopan. Penambahan dopan boron pada graphene efektif dan sangat baik dalam penerapannya pada coin cell supercapacitor membuatnya menjanjikan untuk memenuhi kebutuhan penyimpanan energi di masa depan.

Kata Kunci— graphene; doping boron; coin cell; superkapasitor

Abstract— *Boron doped graphene oxide is a convincing method for modifying the properties of electrons in supercapacitors. In this study, we compared the performance of graphene electrode supercapacitor coin cells and boron-doped graphene. Graphene oxide was made by the modified Hummers method, followed by the boron-doped process by adding boric acid chemicals then continued with the pyrolysis process in the argon and hydrogen atmosphere at high temperatures. The precursors then used as electrodes (anodes and cathodes) in coin cell supercapacitor. The results show that the addition of boron dopants to graphene minimize electrolyte absorption at the beginning of the test, causing the specific capacity tends to be low but more stable, whereas at the end of the test the specific capacity of boron dopants tends to be higher than graphene without dopants. The addition of boron dopants to graphene is effective on its application in coin cells supercapacitor making it promising in the needs of future energy storage.*

Keywords— *graphene; boron doped; coin cell; supercapacitor*

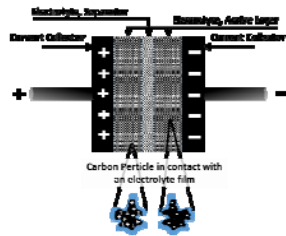
PENDAHULUAN

Graphene atau grafena adalah material yang memiliki banyak sekali kelebihan. Sifatnya yang semikonduktor dengan mobilitas 200000cm²/Vs, memiliki sifat-sifat yaitu; Young Modulus 1100Gpa, fracture strength 125Gpa, Thermal conductivity 3000W/mK, spesific surface area 2630m²/g, electrical conductivity 2000S/cm serta sifat-sifat lain menjadikan graphene super material yang banyak diteliti. Penelitian tentang graphene amat terbatas di Indonesia karena harganya yang mahal dan penggunaannya masih kurang familiar.

Sifat-sifat super dari graphene tersebut amat menarik utamanya pada penggunaan graphene sebagai material dalam pembuatan penyimpanan energi (*energy storage*). Baterai, *fuel cell*, superkapasitor, merupakan sedikit dari berbagai macam jenis alat penyimpanan energi. Pada abad ke-20, penggunaan baterai sebagai alat penyimpan energi marak digunakan.

Namun, beberapa kelemahan baterai yang terus masih dikembangkan saat ini adalah power densitas yang rendah, mudah panas, dan siklus hidup (*life cycle*) yang terbatas. Lain halnya dengan superkapasitor. Sifat superkasitor yang memiliki power densitas yang tinggi, diisi dan dikosongkan dengan cepat (*fast charging*), tidak cepat panas, dan siklus hidup yang lebih lama menawarkan angin segar sebagai alternatif penyimpanan energi.

Kinerja superkapasitor biasanya dievaluasi dalam Farad per unit area (F/g). Satu farad menyimpan satu coulomb muatan listrik saat menggunakan satu volt. Kinetika transpor ionik dan elektron yang efisien adalah kunci untuk kinerja superkapasitor yang tinggi, dimana hal tersebut merupakan syarat utama suatu material sebagai perangkat energi [1].



Gambar 1. Desain Supercapacitor [2]

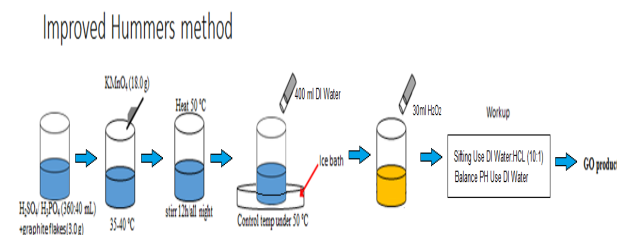
Desain perangkat superkapasitor dan prinsip-prinsip manufaktur ditunjukkan pada Gambar 1. Supercapacitor terdiri dari dua elektroda, sebuah elektrolit, dan pemisah yang secara elektrik mengisolasi kedua elektroda tersebut. Bagian penting dari superkapasitor adalah elektroda dan elektrolit. Untuk memfasilitasi transpor elektron dan ion absorpsi diperlukan beberapa karakteristik elektroda. Persyaratan penting dari elektroda adalah luas permukaan spesifik yang tinggi, morfologi, ukuran pori, distribusi material, keterbasahan permukaan, dan konduktivitas listrik yang tinggi. Ini dimaksudkan untuk mendapatkan kinerja superkapasitas tinggi.

Graphene berbentuk 3D dengan makropori terkontrol yang berfungsi sebagai reservoir penyangga ion, telah diteliti memiliki kinerja yang baik pada penggunaan graphene sebagai superkapasitor [3][4]. Untuk meningkatkan kinerja superkapasitor berbasis graphene, beberapa dopan telah diteliti [5]. Doping kimia dari graphene menjadi perlu untuk membuat celah pita yang berguna untuk berbagai aplikasi. Selanjutnya, doping kimia dari unsur-unsur seperti boron dan nitrogen dalam graphene menimbulkan sifat yang berguna [6]. Kombinasi dari boron doped graphene dan struktur 3D menghasilkan kinerja penyimpanan energi yang sangat baik dari superkapasitor berbasis graphene. Beberapa bahan kimia telah diteliti guna memberi doping boron pada graphene. Hasilnya penambahan boric acid (H_3BO_3) dinilai sangat baik daripada bahan kimia lain untuk mendoping boron pada graphene.[7]

METODE

Sintesa Graphene Oksida

Pembuatan graphene oksida yang digunakan adalah menggunakan proses hummer termodifikasi [8] karena prosesnya yang mudah serta menghasilkan graphene oksida dengan jumlah yang paling baik.



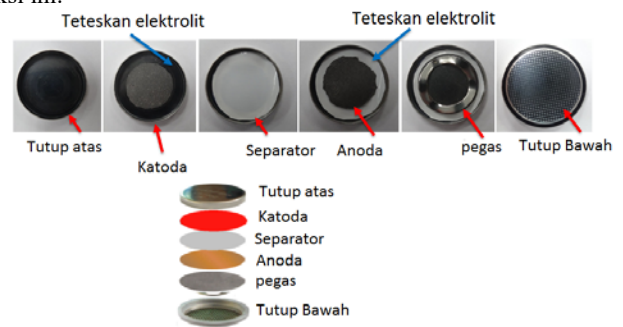
Gambar 2. Skema pembuatan Graphene Oksida dengan metode Hummers Termodifikasi

Langkah-langkahnya yaitu mencampurkan serbuk grafit (Chuetsu Graphite Works Co., Ltd.; 20mesh) sebanyak 3g dengan 96% H_2SO_4 and 85% H_3PO_4 . Penambahan sedikit demi sedikit $KMnO_4$ sebanyak 18 g dalam campuran dan diaduk dan dikontrol suhunya 35-40°C selama 10 menit. Apabila campuran telah merata suhu dikontrol $\pm 50^\circ C$ dan tetap diaduk selama 12 jam atau semalam. Air distilasi sebanyak 400mL kemudian ditambahkan, karena reaksi ini menimbulkan panas, maka untuk mengontrol suhu tetap $50^\circ C$, cairan didinginkan dengan wadah berisi air dan es batu. Tahap selanjutnya adalah menambahkan 30mL H_2O_2 (30%) yang akan merubah warna cairan menjadi kuning cerah. Graphene terkumpul dan mengendap pada cairan cerah tersebut. Endapan kemudian dibilas dengan cairan HCl dicampurkan dengan air distilasi dengan perbandingan 1 : 10. Selanjutnya dipisahkan menggunakan mesin sentrifugal (9000rpm). Proses pembilasan ini dilakukan 3 kali agar seluruh metal pengotor hilang. Langkah terakhir yaitu endapan dibilas kembali dengan air distilasi hingga pH larutan GO mendekati 7.

Doping Boron pada Graphene Oksida, Reduksi, dan Fabrikasi Coin Cell

Doping boron pada graphene oksida dibuat dari larutan GO (10mg/ml) sebanyak 50ml dicampurkan dengan bubuk boric acid (H_3BO_3) sebanyak 500 mg pada suhu 60-80°C dan dituang pada cetakan menggunakan wadah *coin cell*. Untuk menghilangkan kadar air, digunakan nitrogen liquid dilanjutkan dengan penggunaan *freze-dryer* mesin pada tekanan 10^{-3} torr selama 12 jam/semalam. Proses selanjutnya adalah reduksi dengan dapur bertekanan rendah yang dialiri campuran gas H_2/Ar (20/80 sccm) pada suhu 1000°C selama 1 jam. Dengan cara yang hampir sama, Graphene Oksida cair juga dicetak menggunakan wadah *coin cell*, dan dibekukan. Pereduksian dilakukan dengan menggunakan dapur bertekanan yang dialiri campuran gas H_2/Ar (20/80 sccm) pada suhu 400°C selama 1 jam.

Elektrolit yang digunakan pada *coincell* adalah 6 mol KOH. Ini dibuat dengan mencampurkan 3.36g KOH dengan 10mL air distilasi. Untuk menghindari reaksi dengan wadah, gunakan wadah plastik untuk mengukur dan mencampurkan reaksi ini.



Gambar 3. Skema Fabrikasi *coin cell*

Fabrikasi *coin cell* dilakukan dengan menggunakan *coin cell* pabrikan, dengan skema pemasangan seperti pada Gambar 3. Katoda dan anoda sampel pertama menggunakan graphene

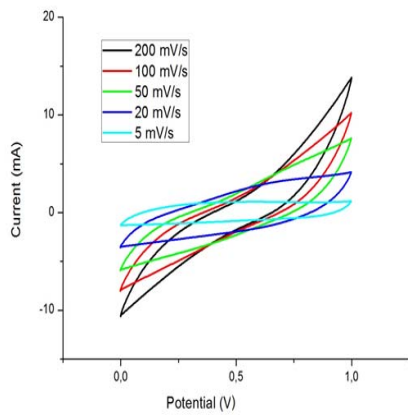
oksida selanjutnya disebut sebagai sampel GO. Sampel kedua katoda dan anoda menggunakan doping boron, selanjutnya akan disebut sampel BA.

Pengukuran

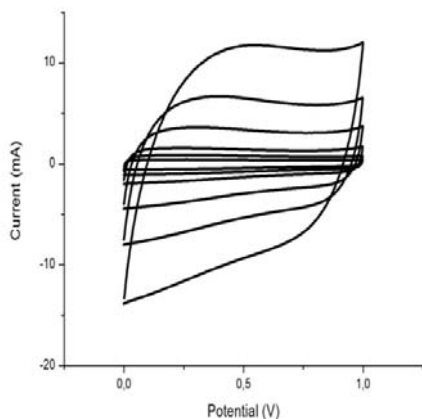
Pengujian elektrokimia dilakukan dengan menggunakan standar pengaturan 2-elektroda dengan mesin biologic; SP-150. Pengukuran siklik voltametri (CV) dilakukan pada 5, 10, 50, 100, 200, mV/s dengan potensial dalam rentang dari 0-1 V. Pengukuran spektrum impedansi elektrokimia (EIS) menggunakan biologic; VSP-300 dengan amplitudo 10 mV dari 1 MHz sampai 0.1 Hz.

HASIL DAN DISKUSI

Hasil dari pengujian elektrokimia ditunjukkan pada Gambar. 4 dan 5 menunjukkan grafik CV pada sampel GO dan BA dimana apabila semakin berbentuk persegi panjang maka mengindikasikan karakteristik DLC superkapasitor yang ideal. Semakin tinggi scan rate menunjukkan bahwa pengujian semakin menunjukkan hal yang ideal.

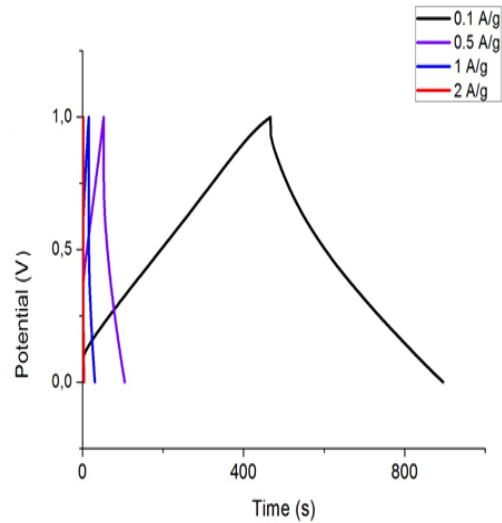


Gambar 4. Grafik CV sampel 1 GO coin cell pada scan rate yang berbeda

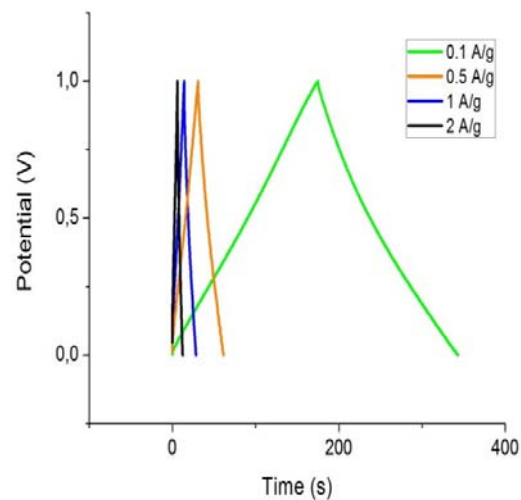


Gambar 5. Grafik CV sampel 2 BA coin cell pada scan rate yang berbeda

Pada scan rate yang sama sampel BA memiliki luas yang paling besar, ini mengidentifikasi bahwa kapasitasnya tertinggi. Hal ini berarti bahwa dengan penambahan boron pada superkapasitor coin cell ini, menyebabkan terjadinya pergerakan ion yang lebih efisien dibandingkan dengan hanya graphene oksida saja.



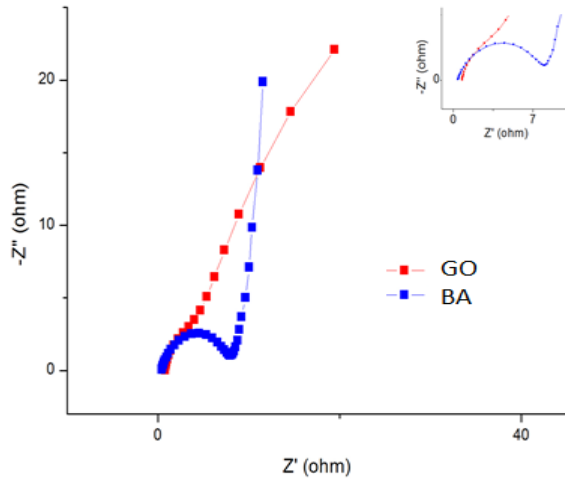
Gambar 6. Grafik charge and discharge sampel 1 GO coin cell pada kuat arus yang berbeda



Gambar 7. Grafik Charge and discharge sampel 2 BA coin cell pada kuat arus yang berbeda

Pada Gambar. 6 dan 7 menunjukkan kurva galvanostatic charge-discharge (GCD) pada kepadatan arus 0,1 A/g, 0,5 A/g, 1 A/g dan 2 A/g. Ini menunjukkan kurva segitiga hampir simetris konsisten dengan fitur EDLC. Penurunan IR juga diukur dalam kurva GCD. Penurunan IR menunjukkan tegangan yang lebih kecil yang

mengindikasikan seri ekivalen yang lebih rendah dari resistensi (ESR).

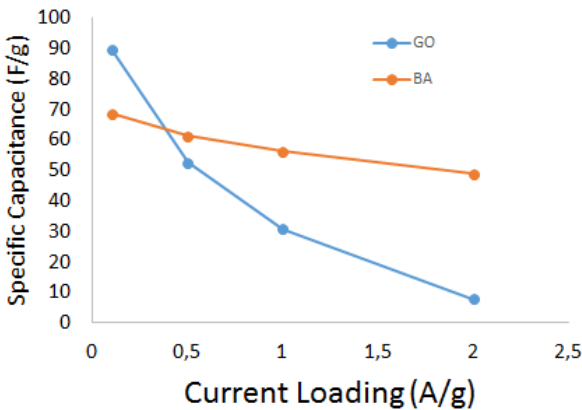


Gambar 8. Grafik EIS pada sampel 1 GO dan sampel 2 BA

Uji EIS digunakan untuk menyelidiki difusi ion pada sampel uji. Pada frekuensi tinggi (pembesaran gambar 8) grafik setengah lingkaran mengidentifikasi hambatan yang terjadi, apabila diameter lingkaran semakin besar maka hambatan yang terjadi juga akan semakin besar yang artinya semakin sulit elektrolit meresap kedalam elektroda untuk memindahkan ion. Pada gambar 7 dapat dilihat bahwa sampel 2 memiliki diameter lingkaran yang lebih besar. Hal ini dapat diartikan bahwa elektrolit lebih meresap pada sampel GO dari pada sampel BA, sehingga dapat mempengaruhi kapasitasnya.

Tabel I Kapasitas Spesifik pada berbagai Kuat Arus

	GO (F/g)	BA (F/g)
0,1 A/g	89,561	68,6
0,5 A/g	52,46	61,3
1 A/g	30,71	56,2
2 A/g	7,8	48,8

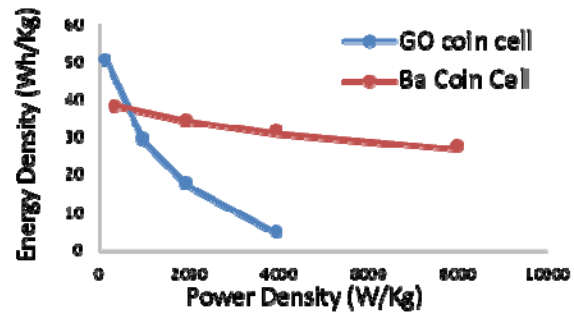


Gambar 9. Grafik Kapasitas Spesifik pada berbagai Kuat Arus

Kapasitansi spesifik rata-rata diukur pada berbagai kuat arus ditunjukkan pada tabel 1 dan grafik diatas. Hasilnya

Specific capacitance Graphene paling tinggi yaitu pada kuat arus 0,1 A/g adalah 89,56 F/g dan terus turun secara drastis hingga pada kuat arus 2 A/g menjadi 7,8 F/g. Sedangkan Doping Boron memiliki specific capacitance maksimum pada kuat arus 0,1 A/g adalah 68,6 F/g dan lebih stabil penurunannya hingga pada kuat arus 2A/g menjadi 48,8 F/g. Pada gambar, dapat dilihat bahwa pada awal tes (kapasitas spesifik) yang rendah dalam hal ini 0,1 A/g, sampel GO memiliki kapasitas spesifik yang cenderung lebih tinggi daripada sampel BA. Akan tetapi sering dengan penambahan kuat arus (diakhir grafik) dalam hal ini pada kuat arus 2A/g, sampel BA memiliki kapasitas spesifik yang lebih besar (lebih stabil) daripada sampel GO. Ini serupa dengan mengujian EIS yang telah dilakukan. Sampel BA rupanya lebih sulit menyerap elektrolit di awal pengujian (memiliki aksesibilitas yang lebih rendah) sehingga menyebabkan kapasitas spesifik diawal cenderung rendah namun lebih stabil. Apabila elektrolit sudah meresap pada elektroda maka kapasitas spesifiknya akan cenderung lebih tinggi daripada sampel GO. Ini dapat dikaitkan dengan resistensi internal yang lebih tinggi dan difusi elektrolit yang lebih lambat dalam perangkat superkapasitor. Boron bertindak sebagai p-type dopan pada graphene oksida. Ranting cabang carbon akan semakin tidan terisi dengan penambahan boron, sehingga ion-ion nya lebih mudah dan efektif bergerak.

Rigone Plot



Gambar 10. Rigone Plot

Ragone Plot menjelaskan tentang hubungan kerapatan energi terhadap kerapatan daya (P) yang digunakan untuk mengevaluasi kapasitas ditunjukkan pada Gambar diatas. Pada penelitian menunjukkan konduktivitas listrik dan ion yang sangat baik baik membuatnya menjanjikan untuk superkapasitor di masa depan.

KESIMPULAN

Penambahan dopan boron pada graphene efektif dan sangat baik dalam penerapannya pada coin cell supercapacitor membuatnya menjanjikan untuk memenuhi kebutuhan penyimpanan energi di masa depan. Hal ini ditunjukkan dari penyerapan elektrolit pada specimen dengan dopan boron yang lebih rendah pada awal pengujian, sehingga

menyebabkan kapasitas spesifik diawal cenderung rendah namun lebih stabil. *Specific capacitance* graphene paling tinggi yaitu pada kuat arus 0,1A/g adalah 89,56F/g dan terus turun secara drastis hingga pada kuat arus 2A/g menjadi 7,8F/g. Sedangkan doping boron memiliki *specific capacitance* maksimum pada kuat arus 0,1A/g adalah 68,6F/g dan lebih stabil penurunannya hingga pada kuat arus 2A/g menjadi 48,8F/g.

REFERENSI

- [1] J. Maier, "Nanoionics: Ion transport and electrochemical storage in confined systems," *Nat. Mater.*, 2005.
- [2] G. Wang, L. Zhang, dan J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors," *Chem. Soc. Rev.*, 2012.
- [3] L. Zhang *et al.*, "Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors," *Sci. Rep.*, 2013.
- [4] N. P. Sari, D. Dutta, A. Jamaluddin, J.-K. Chang, dan C.-Y. Su, "Controlled multimodal hierarchically porous electrode self-assembly of electrochemically exfoliated graphene for fully solid-state flexible supercapacitor," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 45, 2017.
- [5] N. A. Kumar dan J. B. Baek, "Doped graphene supercapacitors," *Nanotechnology*, 2015.
- [6] C. N. R. Rao, K. Gopalakrishnan, dan A. Govindaraj, "Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements," *Nano Today*, vol. 9, no. 3, hal. 324–343, 2014.
- [7] N. Sari, A. Sonief, dan Y. S. Ching, "Boron Doped Graphene 3-Dimensi untuk Superkapasitor Kapasitas Tinggi," *J. Rekayasa Mesin*, vol. 8, no. 2, hal. 53–57, 2017.
- [8] D. C. Marcano *et al.*, "Synthesis Improve graphene oxide," vol. 4, no. 8.