Pengaruh Doping Nitrogen pada Matriks *Reduced Graphene Oxide* terhadap Sifat Kapasitif Superkapasitor

Frizka Vietanti[1], Naili Saidatin[2], Shella Arinda[3], dan Kamal Riyadi[4]
[1,2,3,4]Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknologi Industri,
Institut Teknologi Adhi Tama Surabaya
E-mail: frizka@itats.ac.id

ABSTRACT

Super capacitor is a device that has a higher storage capacity than capacitor. The working principle of super capacitors is closely related to materials that have a large active surface area as electrode fillers, thereby increasing energy performance. Graphene is a carbon lattice which has good properties including high charge mobility, so this material is often used for super capacitors. In this research, a development of nitrogen doping innovation into graphene's matrix was carried out. The hydrothermal method was used to synthesize Nitrogen doped reduced Graphene Oxide (N-rGO) by reducing urea into the Graphene Oxide (GO) matrix. With this method, we expected to increase the capacitance value of the electrodes. The hydrothermal process was carried out at 180 °C for 30 minutes using a hydrothermal microwave and cooling to room temperature. Based on the research conducted, it was found that the diffraction pattern of X-Ray Diffraction (XRD) testing showed that the N-rGO diffraction peak shifted to 2θ which was higher towards rGO. The Cyclic Voltammetry (CV) test shows a pseudocapacitance effect which results in a specific capacitance of 278,3 F/g. So it can be concluded that nitrogen doping into the reduced graphene oxide (rGO) matrix has been successfully synthesized using the hydrothermal method.

Keywords: *supercapacitor, graphene, hydrothermal, reduced graphene oxide, capacitance*

ABSTRAK

Superkapasitor merupakan sebuah piranti yang memiliki kapasitas penyimpanan yang lebih tinggi dibandingkan dengan kapasitor. Prinsip kerja superkapasitor berkaitan erat dengan material material yang memiliki luas permukaan aktif yang besar sebagai pengisi elektroda sehingga meningkatkan performa energi. *Graphene* merupakan sebuah kisi karbon yang memiliki sifat yang baik antara lain mobilitas muatan yang tinggi, sehingga material ini sering digunakan untuk superkapasitor. Pada penelitian ini dilakukan sebuah pengembangan inovasi doping nitrogen ke dalam matriks *graphene*. Metode hidrotermal digunakan untuk mensintesis N-rGO dengan reduksi urea ke dalam matriks GO. Dengan menggunakan reduksi urea sebagai doping nitrogen diharapkan dapat meningkatkan nilai kapasitansi dari elektroda. Proses hidrotermal dilakukan pada temperatur 180 °C selama 30 menit menggunakan mikrowave hidrotermal dan pendinginan hingga temperatur kamar. Berdasarkan penelitian yang dilakukan didapatkan pola difraksi dari pengujian XRD menunjukkan bergesernya puncak difraksi N-rGO ke 2θ yang lebih tinggi terhadap rGO. Pada pengujian CV menunjukkan adanya efek *pseudocapacitance* yang menghasilkan spesifik kapasitansi sebesar 278,3 F/g. Sehinga dapat disimpulkan doping nitrogen ke dalam matriks rGO berhasil disintesis dengan menggunakan metode hidrotermal

Kata kunci: *superkapasitor, graphene, hidrotermal, reduced graphene oxide, kapasitansi*

PENDAHULUAN

Di era new normal ini konsumsi manusia akan energi listrik semakin meningkat. Adanya keterbatasan sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui sebagai sumber energi listrik memunculkan inovasi – inovasi, salah satunya adalah perkembangan media penyimpanan energi seperti baterai dan kapasitor. Namun kelemahan yang terdapat pada baterai seperti sering mengalami *voltage drop* dikarenakan memiliki kapasitas penyimpanan energi yang rendah sehingga memicu perkembangan teknologi superkapasitor.

Superkapasitor merupakan sebuah piranti yang memiliki kapasitas penyimpanan yang lebih tinggi dibandingkan dengan kapasitor. Tidak hanya itu, proses pengisian muatan pada superkapasitor ini relatif cepat dan tahan lama. Adapun prinsip kerjanya yaitu dengan menggunakan material – material yang memiliki luas permukaan aktif yang besar sebagai pengisi elektroda sehingga meningkatkan performa energi. *Graphene* merupakan sebuah kisi karbon heksagonal dua dimensi. Struktur heksagonal ini menyebabkan *graphene* memiliki sifat yang baik antara lain mobilitas muatan yang tinggi (230.000 cm^2/V-s) dengan 2,3% kemampuan penyerapan cahaya, konduktivitas termal yang tinggi (3.000 W/m.K), dan luas permukaan aktif (2.600 m^2/g) [1]. Ditemukannya fenomena fisik tersebut menyebabkan penggunaan *graphene* sebagai material superkapasitor semakin meningkat [2-4].

Tahun 2014, *graphene* berhasil disintesis dengan menggunakan modifikasi metode Hummer dengan variabel waktu ultrasonifikasi dan temperatur hidrotermal. Dari variasi tersebut didapatkan variabel terbaik pada waktu ultrasonifikasi 90 menit dan temperatur hidrotermal 160 °C menghasilkan nilai kapasitansi 491,36 F/gr [2]. Selanjutnya tahun 2015 dengan menggunakan metode yang sama namun variabel yang berbeda yaitu waktu tahan hidrotermal, diperoleh waktu tahan terbaik selama 18 jam yang menghasilkan nilai kapasitansi sebesar 190,01 F/g [3]. Kemudian pada tahun 2017 dilakukan inovasi baru yaitu doping nitrogen ke dalam matriks *graphene* dengan menggunakan metode yang sama dengan sebelumnya, hanya saja untuk doping nitogen dengan reduksi larutan NH_4OH. Hasil terbaik diperoleh saat reduksi NH_4OH 5,2% at. yang menghasilkan nilai kapasitansi 208,47 F/g [4].

Pada penelitian ini dilakukan sebuah pengembangan inovasi doping nitrogen ke dalam matriks *graphene*. Metode hidrotermal digunakan untuk mensintesis N-rGO dengan reduksi urea ke dalam matriks GO. Dengan menggunakan reduksi urea sebagai doping nitrogen diharapkan dapat meningkatkan nilai kapasitansi dari elektroda.

TINJAUAN PUSTAKA

Superkapasitor

Superkapasitor merupakan sebuah piranti yang memiliki kapasitas penyimpanan energi yang lebih tinggi dari superkapasitor. Jika dibandingkan dengan baterai, superkapasitor ini memiliki kelebihan penyimpanan energi yang relatif cepat dan tahan lama. Selain itu bebeapa kelebihan dari superkapasitor ini yaitu jumlah siklus relatif banyak (>100.000 siklus), densitas energi tinggi, kemampuan penyerapan energi besar, dan prinsip kerja sederhana [5-6]. Material elektroda superkapasitor menggunakan material – material yang memiliki luas permukaan aktif yang besar. Dengan adanya luas permukaan aktif yang besar maka akan menyimpan sejumlah energi yang besar. Material yang biasa digunakan sebagai elektroda kapasitor biasanya berasal dari keluarga karbon seperti *graphene, carbon nanotube* (CNT), dan lain – lain [7-8].

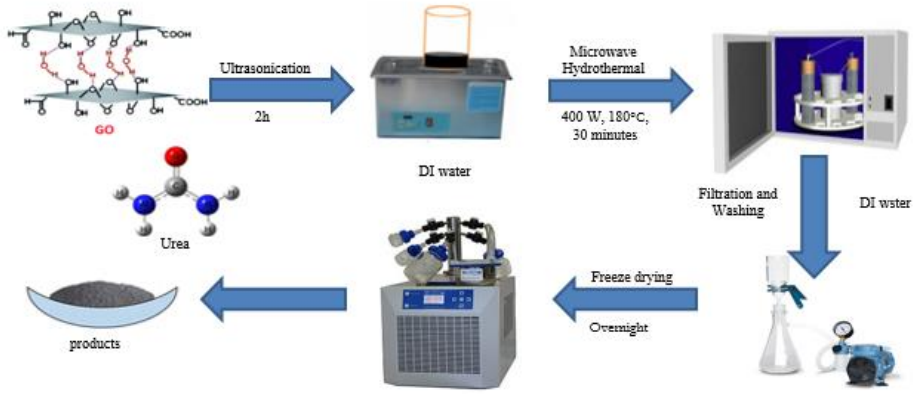
Graphene

Kristal *graphene* adalah sebuah lapisan dua dimensi yang terdiri dari hibridisasi sp^2 atom karbon yang berasal dari salah satu diantara lima kisi dua dimensi Bravais yang disebut kisi heksagonal. Jika lembaran *graphene* ditumpuk dengan beraturan maka akan terbentuk grafit tiga dimensi [9]. Struktur *graphene* yang berbentuk heksagonal ini menyebabkan *graphene* memiliki beberapa sifat diantaranya mobilitas muatan yang tinggi (230.000 cm^2/V-s) dengan 2,3% kemampuan penyerapan cahaya, konduktivitas termal yang tinggi (3.000 W/m.K), dan luas permukaan aktif (2.600 m^2/g). Terdapat berbagai metode sintesis *graphene* diantaranya adalah *microchemical* dan *chemical exfoliation* dari grafit, reduksi GO, *epitaxial growth* di atas SiC, dan *chemical vapor deposition* (CVD) di atas logam transisi. Diantara proses sintesis tersebut, metode reduksi GO merupakan metode yang disarankan untuk produksi *graphene* secara massal. Metode reduksi GO dimulai dengan proses oksidasi grafit dan dilanjutkan dengan reduksi GO [1].

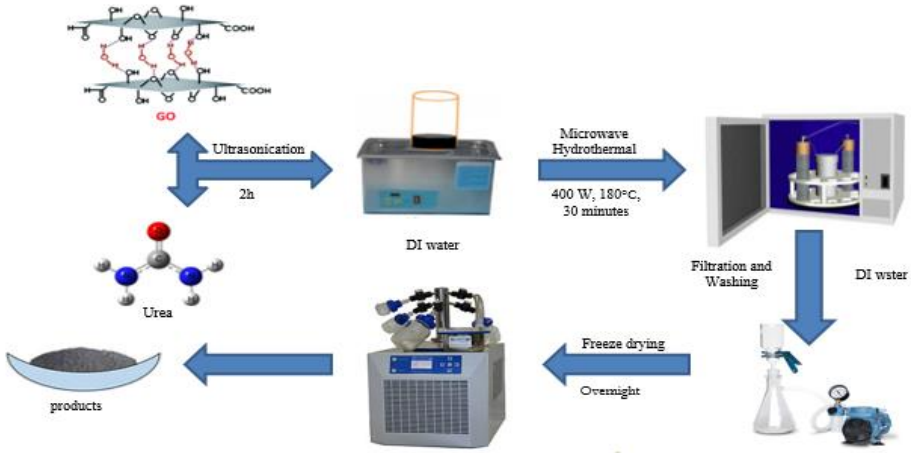
METODE

Material

Material precursor yang digunakan yaitu serbuk *graphite oxide* (GO) dan urea (CH_4N_2O) dengan kadar 99.5% yang diproduksi oleh Fisher Scientific Across.



Gambar 1. Skema sintesis *reduced graphene oxide.*



Gambar 2. Skema sintesis nitrogen *doped reduced graphene oxide.*

Sintesis *Reduced Graphene Oxide* (rGO)

Metode hidrotermal digunakan dalam mensintesis rGO. Serbuk GO sebanyak 50 mg dilarutkan ke dalam air DI dengan proses ultrasonifikasi selama 2 jam. Ultrasonifikasi ini digunakan untuk mereduksi *graphite oxide* menjadi *graphene oxide.* Setelah proses ultrasonifikasi diperoleh suspensi yang berwana coklat, lalu dipindahkan ke dalam wadah *autoclave* untuk proses hidrotermal. Proses hidrotermal dilakukan pada temperatur 180 °C selama 30 menit menggunakan mikrowave hidrotermal. Setelah proses hidrotermal dan proses pendinginan hingga temperatur kamar, selanjutnya dilakukan pencucian menggunakan air DI selama tiga kali untuk menghilangkan pengotor – pengotor selama proses reduksi berlangsung. Selanjutnya dilakukan pendinginan kering menggunakan *freeze dried* selama 24 jam untuk mendapatkan serbuk rGO. Skema proses sintesis rGO ditunjukkan pada Gambar 1.

Sintesis Nitrogen *doped Reduced Graphene Oxide* (N-rGO)

Sintesis N-rGO menggunakan metode yang sama dengan sintesis rGO pada pembahasan sebelumnya. Hanya saja untuk doping nitrogen ke dalam matriks rGO melarutkan urea sebanyak 50 mg dan 15.000 mg GO ke dalam 35 ml air DI. Skema proses sintesis N-rGO ditunjukkan pada Gambar 2.

HASIL DAN PEMBAHASAN

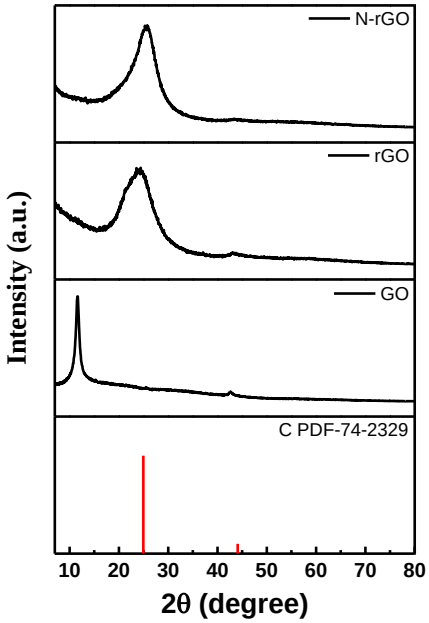
X-Ray Diffraction (XRD)

Pola hasil XRD ditunjukkan pada Gambar 3. Dengan menggunakan perhitungan Hukum Bragg diperoleh jarak antar layer matriks *graphene oxide* yaitu 0,792 nm terjadi pada puncak difraksi yang tajam pada 2θ = 11,15° (002). Setelah proses hidrotermal, puncak difraksi bergeser sejauh 2θ = 24,47° (002) dan menurunkan jarak antar layer sebesar 0,363 nm. Hal ini mengindikasikan bahwa gugus fungsional oksigen berhasil tereduksi dari matriks *graphene* [10]. Sedangkan pengaruh adanya doping nitrogen pada matriks rGO menggeser 2θ = 25,63° (002) dengan jarak antar layer 0,347 nm. Bergesernya puncak difraksi dari rGO dan N-rGO ke 2θ yang lebih tinggi mengindikasikan terjadinya perubahan struktur yang terjadi selama proses reduksi [11]. Analisis pengujian XRD dari GO, rGO, dan N-rGO ditabelkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Analisis XRD dari GO, rGO, dan N-rGO

Sampel	Posisi puncak difraksi 2θ (°)	Jarak antar layer (nm)
GO	11,15	0,792
rGO	24,47	0,363
N-rGO	25,63	0,347

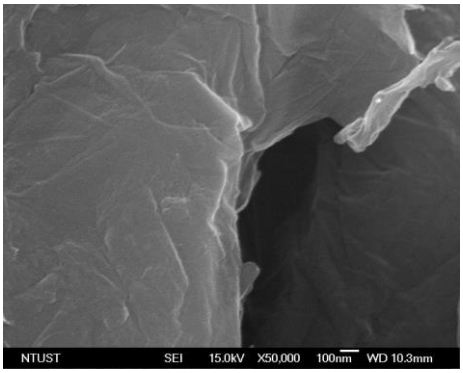
Note: Data Pribadi



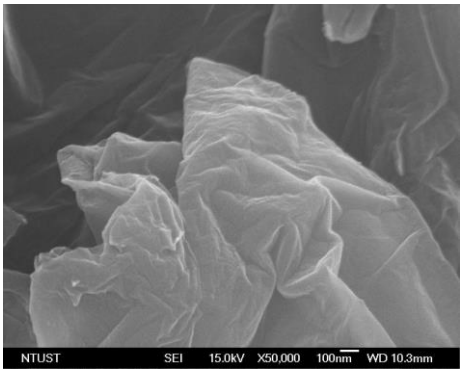
Gambar 3. Pola XRD.

***Field Emission Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (FE – SEM dan EDX)**

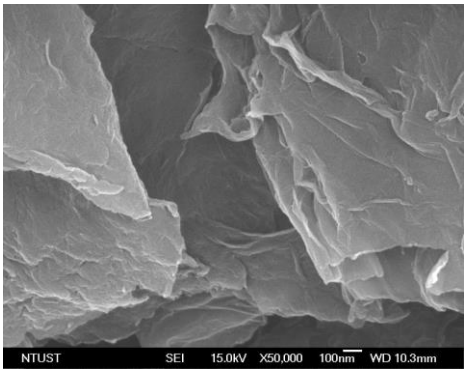
Gambar morfologi dari pengujian FE – SEM ditunjukkan pada Gambar 4. Morfologi GO menunjukkan adanya struktur berlapis tebal dengan kerutan area (Gambar 4.a). GO divisualisasi sebagai lembaran – lembaran *graphene* yang terdapat gugus fungsional oksigen diantaranya [12]. Hal ini dibuktikan dengan hasil EDX yang menunjukkan adanya konsentrasi oksigen yang tinggi yaitu 36,48% atom. Setelah proses reduksi menjadi rGO morfologinya menjadi struktur lapisan yang lebih tipis dan area kerutan yang lebih transparan (Gambar 4.b). Dengan adanya reduksi hidrotermal yang terjadi, hasil EDX yang menunjukkan adanya penurunan konsentrasi oksigen menjadi 10,00 % atom. Hal ini mengindikasikan gugus fungsional oksigen telah tereduksi melalui metode hidrotermal [13]. Morfologi N-rGO terobservasi sebagai lembaran – lembaran *graphene* yang saling terhubung dengan struktur yang *overlap*, fenomena ini menunjukkan hasil yang serupa dengan penelitian sebelumnya [14]. Sintesis N-rGO menggunakan metode hidrotermal tidak hanya mendoping nitrogen ke dalam lembaran *graphene* tetapi juga mampu berperan sebagai agen pereduksi untuk mereduksi *graphene oxide* [15]. Hal ini terbukti dengan adanya penurunan konsentrasi oksigen menjadi 6,37% atom.



(a)

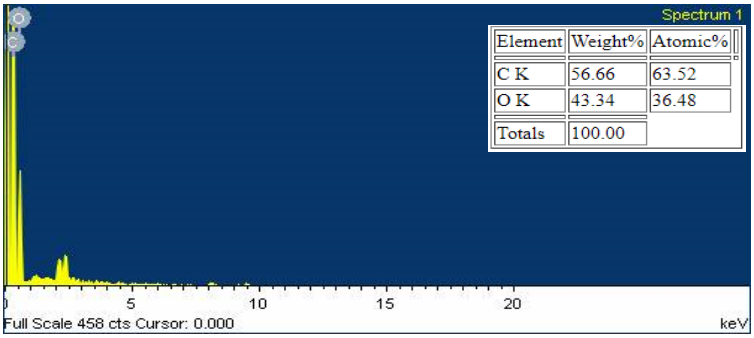


(b)

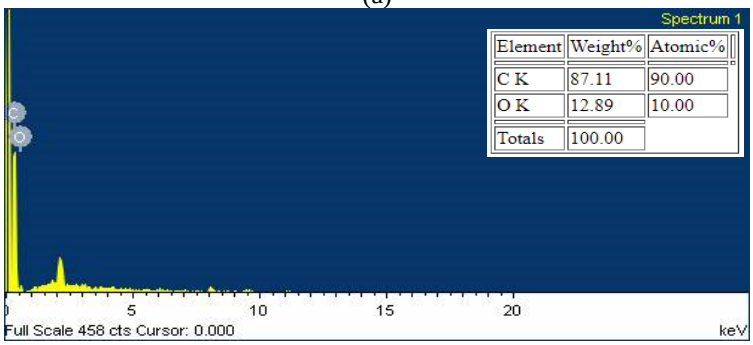


(c)

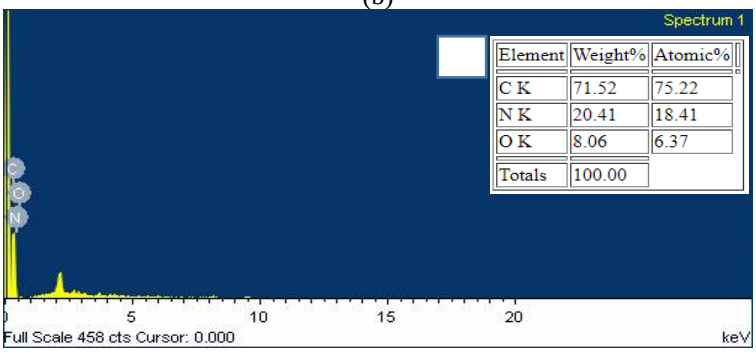
Gambar 4. FE-SEM dari (a) GO, (b) rGO, dan (c) N-rGO.



(a)



(b)

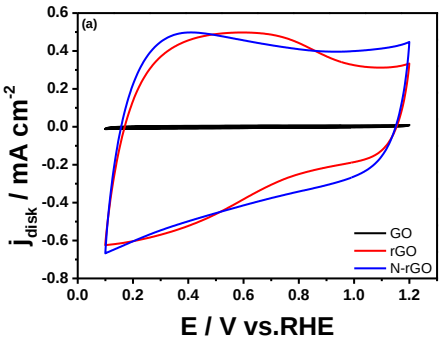


(c)

Gambar 5. Analisis EDX dari (a) GO, (b) rGO, dan (c) N-rGO.

***Cyclic Voltammogram* (CV)**

Pengujian CV dari GO, rGO, dan N-rGO pada larutan 0,1 M KOH saturasi N_2 dengan *scan rate* 10 mV/s dan rentang *window potential* dari 0,1 hingga 1,2 V ditunjukkan Gambar 6. GO menunjukkan densitas arus yang sangat rendah (Gambar 6.a). Hal ini megindikasi bahwa GO memiliki kemampuan yang sangat rendah dalam penyimpanan muatan [16]. Selanjutnya setelah proses reduksi hidrotermal menjadi rGO menunjukkan adanya efek *pseudocapacitance* (Gambar 6.b). Dengan adanya doping nitrogen dalam matriks rGO menunjukkan adanya efek *pseudocapacitance* yang lebih besar dari rGO (Gambar 6.c). Hal ini mengindikasikan bahwa adanya doping nitrogen dalam matriks rGO dapat memperbesar daerah aktif dari lembaran *graphene* [17]. Sehingga dalam hal ini N-rGO menghasilkan nilai spesifik kapasitansi 278,3 F/g yang lebih besar dari nilai spesifik kapasitansi rGO 262,7 F/g.



Gambar 6. Kurva CV dari GO, rGO, dan N-rGO pada larutan 0.1 M KOH saturasi N_2 dengan *scan rate* 10 mV/s.

KESIMPULAN

Sintesis N-rGO berhasil disintesis dengan menggunakan metode hidrotermal. Pola difraksi dari pengujian XRD menunjukkan bergesernya puncak difraksi N-rGO ke 2θ yang lebih tinggi terhadap rGO. Selain itu dari hasil pengujian SEM, morfologi N-rGO terobservasi sebagai lembaran – lembaran *graphene* yang saling terhubung dengan struktur yang *overlap* yang menunjukkan karakteristik dari material tersebut. Pada pengujian CV menunjukkan adanya efek *pseudocapacitance* yang menghasilkan spesifik kapasitansi sebesar 278,3 F/g.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Profesor Chen-Hao Wang selaku dosen pembimbing atas materil dan ilmu yang diberikan selama penelitian berlangsung di National Taiwan University of Science and Technology (NTUST).

DAFTAR PUSTAKA

[1] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: past, present and future. *Progress in materials science*, *56*(8), 1178-1271.

[2] Pradesar, Y., & Susanti, D. (2014). Pengaruh Waktu Ultrasonikasi dan Waktu Tahan Proses Hydrothermal Terhadap Struktur dan Sifat Listrik Material Graphene. *Tugas Akhir S*, *1*.

[3] P Nurdiansah, H. (2014). *Pengaruh Temperatur Hidrotermal Dan Waktu Ultrasonikasi Terhadap Nilai Kapasitansi Elektroda Electric Double Layer Capacitor (EDLC) Dari Material Grafena*(Doctoral dissertation, Institut Teknologi Sepuluh Nopember).

[4] Safitri, D. A., Susanti, D., & Nurdiansah, H. (2017). Analisis Pengaruh Doping Nitrogen Terhadap Sifat Kapasitif Superkapasitor Berbahan Graphene. *Jurnal Teknik ITS*, *6*(1), B90-B95.

[5] An, K. H., Kim, W. S., Park, Y. S., Choi, Y. C., Lee, S. M., Chung, D. C., Bae, D. J., Lim, S. C., and Lee, Y. H., (2001), Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes, *Adv. Mater.* vol. 13, no. 7, pp. 497-500.

[6] Shukla, A.K., Sampath, S., and Vijayamohanan, K., (2000), Electrochemical Supercapacitors: Energy Storage Beyond Batteries, *Current Science*, vol. 79, no. 12.

[7] Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J., and Ruoff, R.S., (2008), Graphene-Based Ultracapacitors, *Nano Letters*, vol. 8, no. 10, pp. 3498-3502.

[8] Izadi, N.A., Yamada, T., Futaba, D.H., Yudasaka, M., Takagi, H., Hatori, H., Iijima S., and Hata, K., (2011), High-Power Supercapacitor Electrodes from Single- Walled Carbon Nanohorn/ Nanotube Composite, *ACS Nano*, Vol. 5, No. 2, pp. 811-819.

[9] Terrones, M., Botello-Méndez, A. R., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., Vega-Cantú, Y. I., Rodríguez-Macías, F. J., ... & Terrones, H. (2010). Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano today*, *5*(4), 351-372.

[10] Tang, L., Wang, Y., Li, Y., Feng, H., Lu, J., & Li, J. (2009). Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. *Advanced Functional Materials*, *19*(17), 2782-2789.

[11] Jarulertwathana, N., Laokawee, V., Susingrat, W., Hwang, S. J., & Sarakonsri, T. (2017). Nano-structure tin/nitrogen-doped reduced graphene oxide composites as high capacity lithium-ion batteries anodes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *28*(24), 18994-19002.

[12] Loh, K. P., Bao, Q., Eda, G., & Chhowalla, M. (2010). Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nature chemistry*, *2*(12), 1015.

[13] Li, N., Zheng, M., Chang, X., Ji, G., Lu, H., Xue, L., ... & Cao, J. (2011). Preparation of magnetic CoFe2O4-functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties. *Journal of Solid State Chemistry*, *184*(4), 953-958.

[14] Thiruppathi, A. R., Sidhureddy, B., Salverda, M., Wood, P. C., & Chen, A. (2020). Novel three-dimensional N-doped interconnected reduced graphene oxide with superb capacitance for energy storage. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *875*, 113911.

[15] Liu, H. D., Zhang, J. L., Xu, D. D., Huang, L. H., Tan, S. Z., & Mai, W. J. (2015). Easy one-step hydrothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide/iron oxide hybrid as efficient supercapacitor material. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *19*(1), 135-144.

[16] Huang, H. C., Huang, C. W., Hsieh, C. T., Kuo, P. L., Ting, J. M., & Teng, H. (2011). Photocatalytically reduced graphite oxide electrode for electrochemical capacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(42), 20689-20695.

[17] Li, S., Zhang, N., Zhou, H., Li, J., Gao, N., Huang, Z., ... & Kuang, Y. (2018). An all-in-one material with excellent electrical double-layer capacitance and pseudocapacitance performances for supercapacitor. *Applied Surface Science*, *453*, 63-72.