Pengaruh Reduktor Zink pada Sintesis Graphene terhadap Performa PdAu/Graphene sebagai Material Elektrokatalis DMFC

Frizka Vietanti[1], Diah Susanti[2], Hariyati Purwaningsih[3], dan Fredy Kurniawan[4]

[1] Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknologi Industri, ITATS
[2,3] Departemen Teknik Material, Fakultas Teknologi Industri, ITS
[4] Departemen Kimia, Fakultas Sains, ITS
e-mail: frizkavietanti3@gmail.com

ABSTRACT

Fuel cells are electrochemical devices that convert a fuel's chemical energy directly to electrical energy. Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) has attracted attention because the high energy density and ease handling liquid fuel, known as methanol. Now Palladium (Pd)-based catalyst which is deposited onto carbon based electrode plays an important role to replace Platinum (Pt)/C because of limited reserve, high cost, and instability in operating condition as electrocatalyst material for DMFC. Graphene, as new electrode for DMFC, has proven to increase DMFC performance. The successful reduction of graphene oxide to graphene due to zinc (Zn) reductor. In this study, the amounts of 0.8, 1.6, and 2.4 grams were applied as Zn reductor. Sputtering was applied to deposit PdAu nanoparticles onto graphene. From scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) results, Zn reductor in the amount of 1.6 gram showed best performance. From the electrochemical test using cyclic voltammetry (CV) exhibited 80 mA/g of current density and -0.58 V vs. Ag/AgCl of onset potential.

Kata kunci: *DMFC, electrocatalyst, graphene, Pd-based, Zn reductor.*

ABSTRAK

Sel bahan bakar adalah peralatan elektrokimia yang mengubah energi kimia dalam bahan bakar secara langsung menjadi energi listrik. *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) merupakan jenis sel bahan bakar yang menarik perhatian karena menghasilkan densitas energi yang tinggi dan menggunakan jenis bahan bakar cair yaitu metanol. Saat ini katalis berbasis Palladium (Pd) yang didepositkan pada elektroda berbasis karbon memainkan peranan penting untuk menggantikan Platina (Pt)/C karena cadangan terbatas, harga mahal, dan ketidakstabilan dalam operasi sebagai material elektrokatalis DMFC. *Graphene* sebagai material baru untuk elektroda DMFC telah terbukti dapat meningkatkan performa DMFC. Faktor keberhasilan reduksi *graphene oxide* menjadi *graphene* dipengaruhi oleh reduktor zink (Zn). Dalam penelitian ini diberikan variasi massa reduktor Zn senilai 0.8, 1.6, dan 2.4 gram. Metode *sputtering* diaplikasikan untuk mendepositkan nanopartikel PdAu pada *graphene*. Dari hasil pengujian *scanning electron microscopy* (SEM) dan *X-ray diffraction* (XRD), reduktor Zn senilai 1.6 gram menunjukkan performa terbaik. Pada pengujian elektrokimia dengan menggunakan *cyclic voltammetry* (CV) diperoleh densitas arus sebesar 80 mA/g dan potensial onset sebesar -0.58 V vs. Ag/AgCl.

Kata kunci: DMFC, elektrokatalis, *graphene*, logam berbasis Pd, reduktor Zn.

PENDAHULUAN

Di abad ke-21 ini, pasokan energi merupakan kebutuhan mendesak bagi masyarakat karena krisisnya bahan bakar fosil. Oleh karena itu, pengembangan energi terbarukan seperti sel bahan bakar menjadi suatu tantangan bagi para peneliti. Sel bahan bakar adalah peralatan elektrokimia yang mengubah energi kimia dalam bahan bakar secara langsung menjadi energi listrik. Beberapa keuntungan yang didapatkan dari sel bahan bakar diantaranya adalah menghasilkan efisiensi yang tinggi (50-70%), tidak menimbulkan emisi rumah kaca, tidak menimbulkan getaran saat beroperasi, dan memiliki desain yang fleksibel [1].

DMFC merupakan jenis sel bahan bakar yang telah menarik perhatian para peneliti karena menghasilkan densitas energi yang tinggi dan menggunakan jenis bahan bakar cair yaitu metanol. DMFC menggunakan metanol/air sebagai reaktan anoda dan oksigen sebagai reaktan

katoda untuk menghasilkan CO_2, air, dan energi listrik [2]. Pada DMFC, komponen utama untuk meningkatkan elektrisitas adalah susunan membran elektroda (*membrane electrode assembly*, MEA). MEA pada DMFC tersusun atas sebuah membran sebagai tempat pertukaran ion dan dua elektroda yang berlapiskan katalis yang disingkat sebagai elektrokatalis. Elektrokatalis pada DMFC ini biasanya menggunakan Pt/C karena terkenal dapat menghasilkan efisiensi yang tinggi. Namun permasalahan pada Pt/C yaitu cadangan terbatas, harga mahal, dan ketidakstabilan dalam operasi [3]. Berbagai pengembangan telah dilakukan untuk material katalis DMFC seperti mengganti nanokatalis berbasis Pt dengan nanokatalis berbasis Pd karena harga yang lebih rendah dan kinerja katalitik yang sebanding [4].

Kristal *graphene* merupakan sebuah lapisan dua dimensi yang terdiri dari hibridisasi sp^2 atom karbon [5]. Sejak Novoselov (*et al.*) dan Stankovich (*et al.*) mendapatkan metode yang bagus dan murah untuk produksi massal *graphene*, penggunaan *graphene* dalam berbagai aplikasi mulai meningkat [6]. Banyak ditemukan fenomena fisik *graphene* yang berkembang pesat sehingga menginspirasi teknologi baru yang salah satunya untuk sel bahan bakar. Penggunaan *graphene* sebagai material elektroda DMFC terbukti dapat meningkatkan performa DMFC [7]. Faktor keberhasilan yang mempengaruhi proses reduksi *graphene oxide* menjadi *graphene* adalah reduktor zink (Zn). Dalam penelitian ini digunakan variasi massa reduktor Zn senilai 0.8, 1.6, dan 2.4 gram. Tujuan diaplikasikannya sejumlah variasi massa tersebut untuk mengetahui massa optimal reduktor Zn dalam mereduksi *graphene oxide* menjadi *graphene* agar menghasilkan performa elektrokatalis DMFC yang tinggi.

TINJAUAN PUSTAKA

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

DMFC merupakan salah satu dari beberapa jenis sel bahan bakar yang menggunakan membran penukar proton (*proton exchange membrane*, PEM) sebagai penghubung antara reaksi di katoda dan anoda. Sel bahan bakar ini menggunakan metanol sebagai sumber energi dimana metanol tidak perlu dirubah dahulu menjadi bentuk lain, hal ini yang dimaksud dengan kata *"direct"*. Elektrolit proton pada DMFC diberikan oleh campuran metanol (CH_3OH)/ air (H_2O) pada anoda. Metanol secara langsung dioksidasi menjadi karbon dioksida (CO_2) meskipun terdapat kemungkinan pembentukan senyawa seperti formalin, asam formiat, atau molekul organik lainnya. Pembentukan molekul organik dapat berfungsi untuk mengurangi penggunaan bahan bakar. Kemudian pada katoda, oksigen (O_2) direduksi dengan proton dan elektron yang berasal dari hasil reaksi di anoda membentuk air. Transfer proton dan elektron dari anoda ke katoda inilah yang menghasilkan energi listrik [2].

Pada DMFC, komponen utama untuk meningkatkan elektrisitas adalah susunan membran elektroda (*membrane electrode assembly*, MEA). MEA tersusun atas sebuah membran sebagai tempat pertukaran ion dan dua elektroda yang berlapiskan katalis yang disingkat sebagai elektrokatalis. Lapisan katalis ini merupakan lapisan yang kontak secara langsung dengan membran. Beberapa sel MEA biasanya dihubungkan secara seri dan disusun membentuk tumpukan sel bahan bakar yang terintegrasi dalam suatu sistem [8].

Elektrokatalis DMFC

Pada DMFC, lapisan yang secara langsung kontak dengan membran adalah lapisan katalis. Lapisan katalis ini bersama dengan bahan pengikatnya membentuk elektroda yang disingkat sebagai elektrokatalis. Pt/C dikenal sebagai material elektrokatalis pada DMFC karena karakteristiknya yang dapat menghasilkan efisiensi tinggi. Namun permasalahan pada lapisan katalis ini adalah cadangan terbatas, harga mahal, dan ketidakstabilan dalam operasi. Ketidakstabilan dalam operasi disebabkan oleh lapisan katalis yang sangat mudah teracuni oleh CO [3]. Berbagai penelitian telah dilakukan untuk mengatasi sifat mudah teracuninya lapisan

katalis oleh CO yaitu menemukan material katalis pengganti yang menghasilkan performa yang mendekati atau dapat melebihi performa katalis Pt. Zhen Yin (*et al.*) telah berhasil melakukan sintesis PdAu/C dengan metode emulsi yang menunjukkan potensi onset potensial yang lebih rendah, puncak densitas arus yang lebih tinggi, dan aktivitas elektrokatalitik yang lebih tinggi dibanding dengan komersial Pt/C [9]. Lai-Ming Luo (*et al.*) juga berpendapat bahwa nanokatalis berbasis Pd dapat menjadi potensial untuk menggantikan nanokatalis berbasis Pt karena harga yang lebih rendah dan kinerja katalitik yang sebanding untuk material elektrokatalis DMFC [4].

Kristal *graphene* merupakan sebuah lapisan dua dimensi yang terdiri dari hibridisasi sp^2 atom karbon [5]. Struktur *graphene* yang berbentuk heksagonal menyebabkan *graphene* memiliki beberapa sifat seperti mobilitas pembawa muatan yang tinggi (230,000 cm^2/V-s) dengan 2.3% kemampuan penyerapan cahaya, konduktivitas termal yang tinggi (3,000 W/m-K), serta luas permukaan terbesar (2,600 m^2/g) [10]. Ditemukannya sifat tersebut menyebabkan penggunaan *graphene* pada berbagai aplikasi semakin meluas yang salah satu diantaranya adalah sebagai material elektroda DMFC. Hongshu Zhang (*et al.*) dalam penelitiannya membuktikan bahwa nanokomposit Pt/*graphene* menunjukkan aktivitas elektokatalitik dan stabilitas yang lebih tinggi dibandingkan nanokomposit Pt/C [7].

METODE

Sintesis Graphene

Diagram alir sintesis grafit oksida menggunakan metode modifikasi Hummer. Grafit sejumlah 2 gram dilarutkan ke dalam 80 ml asam sulfat (H_2SO_4) 98% dengan proses pengadukan di atas mesin *hot plate*. Proses pengadukan tersebut menggunakan media *ice bath* yang bertujuan untuk menjaga temperatur ruangnya tetap konstan 0°C. Setelah 1 jam proses pengadukan, 4 gram $NaNO_3$ dan 8 gram $KMnO_4$ ditambahkan secara bergantian dan bertahap namun tetap menjaga proses pengadukan selesai hingga 4 jam. Setelah proses pengadukan selesai, gelas kimia dikeluarkan dari *ice bath*. Kemudian temperatur diatur pada 35°C dan dilakukan penambahan aquades 200 ml. Proses pengadukan kembali dilanjutkan selama 20 jam. Setelah proses pengadukan selesai, 20 ml H_2O_2 30% ditambahkan pada larutan sehingga larutan berubah warna dari coklat menjadi kuning dan kembali dilakukan proses pengadukan selama 1 jam agar homogen. Untuk mendapatkan endapan warna kuning tersebut, dilakukan proses pemisahan endapan dan larutan menggunakan mesin *centrifuge* dengan kecepatan 3,000 rpm selama 1 jam. Kemudian endapan kuning dicuci dengan menggunakan HCl 5% dan dilanjutkan menggunakan aquades secara berulang hingga mencapai pH netral dan tidak terbentuk endapan putih karena endapan putih mengindikasikan adanya ion sulfat yang tersisa. Untuk mengetahui adanya sisa endapan putih dapat dilakukan titrasi dengan larutan $BaCl_2$. Selanjutnya grafit oksida berbentuk lembaran kering didapatkan setelah mengalami proses pengeringan yang dilakukan pada temperatur 110°C selama 12 jam di dalam *muffle furnace*.

Diagram alir sintesis *graphene* menggunakan metode reduksi kimia. Lembaran grafit oksida sejumlah 40 mg dilarutkan ke dalam 40 ml aquades dengan proses pengadukan selama 2 jam untuk menguraikan lembarannya. Kemudian dilakukan proses ultrasonifikasi selama 120 menit untuk memecah grafit oksida menjadi *graphene* oksida. Setelah itu menambahkan 5 ml HCl 37% ke dalam larutan *graphene* oksida untuk membuat larutan menjadi asam. Selanjutnya *graphene* oksida direduksi menjadi *graphene* dengan menggunakan serbuk Zn. Variasi massa reduktor Zn yang digunakan sejumlah 0.8, 1.6, dan 2.4 gram. Kemudian dilakukan proses pengadukan selama 30 menit untuk menghomogenkan larutan. Reduksi menggunakan serbuk Zn menimbulkan adanya gelembung-gelembung yang mengindikasikan proses reduksi *graphene* oksida menjadi *graphene*. Setelah gelembung hilang ditambahkan 5 ml HCl 37% yang bertujuan untuk menghilangkan sisa ion logam. Kemudian larutan dicuci dengan menggunakan aquades

hingga mencapai pH netral dan dilanjutkan proses hidrotermal selama 12 jam pada temperatur 110°C di dalam *muffle furnace*.

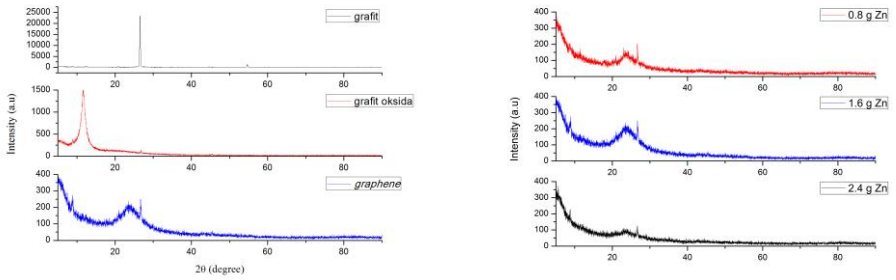
Sintesis Elektrokatalis PdAu/Graphene

Diagram alir sintesis elektrokatalis PdAu/*graphene* menggunakan metode *sputtering*. Proses impregnasi *graphene* pada *carbon cloth* dilakukan dengan cara melarutkan *graphene* ke dalam aquades melalui proses ultrasonifikasi selama 1 jam. Kemudian nanokomposit PdAu didepositkan pada *graphene* dengan menggunakan *magnetic sputtering* selama 15 menit. Setelah itu dilakukan proses pengeringan menggunakan *muffle furnace* selama 1 jam pada temperatur 60°C.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembahasan X-ray Diffraction (XRD)

Perbandingan hasil XRD antara gafit, grafit oksida, dan *graphene* dapat dilihat pada Gambar 1 (a). Grafit pada mulanya memiliki puncak difraksi dengan intensitas sangat tinggi pada 2θ = 26.50° (002) yang mengindikasikan struktur kristal heksagonal (JCPDS 03-065-6212). Kemudian setelah dilakukan proses oksidasi dari grafit menjadi grafit oksida, puncak difraksi (002) bergeser pada 2θ = 11.67° (001) dengan jarak antar lapisannya sebesar 7.57 Å yang jauh lebih besar dari grafit yang nilainya 3.36 Å. Hal ini mengindikasikan adanya gugus-gugus fungsional oksigen akibat proses oksidasi dalam struktur grafit. Gugus-gugus tersebut membuat lapisan hidrofilik yang mengakibatkan grafit oksida menjadi mudah larut dalam air [11]. Selanjutnya pada Gambar 1 (b) menunjukkan kurva hasil XRD pada *graphene* akibat pengaruh variasi massa reduktor Zn. Massa reduktor Zn senilai 0.8 gram, 1.6 gram, dan 2.4 gram mengalami pergeseran puncak difraksi (001) ke puncak difraksi (002) masing-masing pada 2θ = 23.44°, 23.49°, dan 26.66°. Selain itu, massa reduktor Zn senilai 0.8 gram, 1.6 gram, dan 2.4 gram juga mempengaruhi jarak antar lapisan yang dihasilkan masing-masing senilai 3.79 Å, 3.78 Å, dan 3.82 Å yang mengindikasikan proses reduksi dari grafit oksida menjadi *graphene* berhasil tereduksi [12]. Berdasarkan jarak antar lapisan yang dihasilkan, massa reduktor Zn terbaik pada 1.6 gram karena menghasilkan nilai jarak antar lapisan terkecil, sedangkan pada massa reduktor Zn senilai 0.8 gram dan 2.4 gram dengan jarak antar lapisan yang lebih besar mengindikasikan adanya sisa gugus-gugus fungsional oksigen yang belum tereduksi.



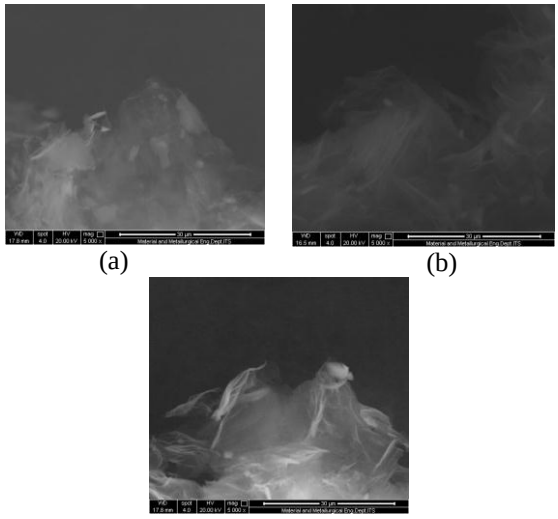
(a) (b)

Gambar 1. Perbadingan hasil XRD dari (a) grafit, grafit oksida, *graphene* dan (b) *graphene* dengan variasi massa reduktor Zn.

Pembahasan Scanning Electron Microscopy (SEM)

Pengaruh penggunaan variasi massa Zn sebagai agen reduktor memberikan pengaruh pada morfologi *graphene* yang dihasilkan. Massa reduktor Zn senilai 0.8 gram (Gambar 3.a) terlihat adanya lembaran *graphene* yang terbentuk sedikit tipis dari massa reduktor Zn senilai 2.4

gram (Gambar 3.c) yang memiliki kecenderungan *multiple layer graphene*. Sedangkan pada massa reduktor Zn senilai 1.6 gram (Gambar 3.b) terlihat lembaran *graphene* yang terbentuk sangat tipis sehingga memiliki kecenderungan *few layer graphene*.

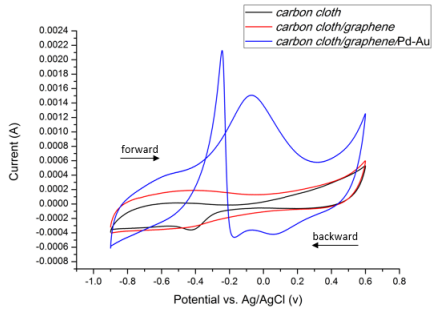


(a) (b)

(c)

Gambar 5. Perbadingan hasil SEM dari *graphene* dengan massa reduktor Zn (a) 0.8 gram, (b) 1.6 gram, dan (c) 2.4 gram.

Pembahasan Cyclic Voltammetry (CV)



Gambar 6. Perbandingan hasil pengujian CV pada *carbon cloth*, *carbon cloth/graphene*, dan *carbon cloth/graphene*/PdAu dalam larutan elektrolit CH_3OH-KOH 1M.

Pengujian elektrokimia menggunakan *cyclic voltammetry* (CV) pada material elektrokatalis PdAu/*graphene*$_{1.6}$ dalam larutan elektrolit CH_3OH-KOH 1M menghasilkan densitas arus senilai 80 mA/g yang nilainya jauh lebih besar dari penelitian Yogi (*et al*) [13]. Densitas arus berbanding lurus dengan arus yang mengalir pada rangkaian, dimana semakin menghasilkan arus yang tinggi maka semakin banyak elektron yang mengalir sehingga kemampuan dalam mengoksidasi metanol semakin sempurna [2]. Selain itu juga dihasilkan potensial onset senilai -0.58 V vs. Ag/AgCl. Pengaruh penambahan *graphene* (Gambar 6) menunjukkan perluasan daerah aktif dari karbon (C), mengindikasikan adanya *graphene* sebagai material elektroda DMFC membantu peningkatan performa DMFC. Sedangkan adanya katalis PdAu memicu reaksi oksidasi metanol terjadi yang ditunjukkan dengan adanya puncak *forward* dan *backward*.

KESIMPULAN

Material elektrokatalis PdAu/*graphene* dengan reduktor Zn senilai 1.6 gram memberikan performa DMFC terbaik. Hal ini terbukti pada pengujian XRD yang menghasilkan jarak antar lapisan terkecil dan pada pengujian SEM yang menghasilkan morfologi lembaran-lembaran *graphene* sangat tipis. Sedangkan pada pengujian CV menghasilkan densitas arus dan potensial onset masing-masing senilai 80 mA/g dan -0.58 V vs. Ag/AgCl.

DAFTAR PUSTAKA

[1] L. Li, L. Xu, and Y. Wang, "Novel proton conducting composite membranes for direct methanol fuel cell," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 1406-1410, 2003.

[2] H. Liu and J. Zhang, *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells: from fundamentals to applications*: Wiley-Vch, 2009.

[3] R. Muntean, U. Rost, G. Marginean, and N. Vaszilcsin, "Determination of the electrochemical surface area for CNTs-PT electro catalyst using cyclic voltammetry," in *Proceedings of 9th International Conference on Materials Science and Engineering–BRAMAT, Brasov, Romania*, 2015.

[4] L.-M. Luo, R.-H. Zhang, J.-J. Du, F. Yang, H.-M. Liu, Y. Yang, *et al.*, "Studies on the synthesis and electrocatalytic properties of hollow PdAu nanocatalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 16139-16148, 2017.

[5] M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. Lopez-Urias, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, *et al.*, "Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications," *Nano today*, vol. 5, pp. 351-372, 2010.

[6] Y. Gao and P. Hao, "Mechanical properties of monolayer graphene under tensile and compressive loading," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 41, pp. 1561-1566, 2009.

[7] H. Zhang, X. Bo, and L. Guo, "Electrochemical preparation of Pt nanoparticles supported on porous graphene with ionic liquids: Electrocatalyst for both methanol oxidation and H2O2 reduction," *Electrochimica Acta*, vol. 201, pp. 117-124, 2016.

[8] P. Wingelaar, J. Duarte, and M. Hendrix, "Dynamic characteristics of PEM fuel cells," in *2005 IEEE 36th Power Electronics Specialists Conference*, 2005, pp. 1635-1641.

[9] Z. Yin, M. Chi, Q. Zhu, D. Ma, J. Sun, and X. Bao, "Supported bimetallic PdAu nanoparticles with superior electrocatalytic activity towards methanol oxidation," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 9157-9163, 2013.

[10] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials: past, present and future," *Progress in materials science*, vol. 56, pp. 1178-1271, 2011.

[11] S. Pei and H.-M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon*, vol. 50, pp. 3210-3228, 2012.

[12] L. Tang, Y. Wang, Y. Li, H. Feng, J. Lu, and J. Li, "Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, pp. 2782-2789, 2009.

[13] Y. Nuriana, D. Susanti, H. Purwaningsih, and T. M. Atmono, "Analisis Pengaruh Waktu Sputtering Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Ni/Graphene terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)," *Jurnal Teknik ITS*, vol. 6, pp. 96-101, 2017.