

Penumbuhan Nanopartikel Logam dengan Metode Kimia Basah untuk Meningkatkan Prestasi Supercapacitor Elektrokimia

Iwantono^{1*}, E. Taer¹, A. A. Umar², J. Lukita¹ dan Lustania¹

¹Laboratorium Material, Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Riau
Jl. HR Soebrantas KM 12,5 Panam-Pekanbaru Riau

²Institute of Microengineering and Nanoelectronics
University Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi, Selangor-Malaysia

*Telp. 081281690057

email: iwan_tono@yahoo.co.uk

Abstract

Metals nanoparticles (platinum-PtNs and palladium-PdNs) have successfully been grown on the surface of carbon electrodes and stainless steel current collectors. The growths of PtNs and PdNs have been carried out using Wet Chemical Method. Characterizations of the PTNs and PdNs have been performed by using FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) and XRD (X-Ray Diffraction) for morphological and structural studies. Meanwhile, in order to test the performance of supercapacitor cells, Impedance Electrochemical Spectroscopy (EIS) has been done. The experiment results confirmed that PtNs and PdNs grew uniformly on the surface of carbon electrodes and stainless steel. The XRD pattern confirmed that the PtNs grown on the substrates were represented by two XRD peaks at $2\theta = 40.247^\circ$ and 46.815° with their crystallographic planes of (111) and (200). Meanwhile, two peaks at $2\theta = 40.225^\circ$ and $2\theta = 46.713^\circ$ represented PdNs grown on the substrates. EIS measurements resulted the spesific capacitances of supercapacitor cells of 8.81 and 20.2 F/gr for the carbon electrodes with and without PtNs, respectively. The grown of PdNs on the cells resulted in improving of the spesific capacitances of supercapacitor cells from 8.81 F/gr to 10.22 F/gr.

Key words: Impedance Electrochemical Spectroscopy, Metal nanoparticles, Supercapacitors.

1. Pendahuluan

Kualitas kontak antara elektroda karbon dan pengumpul arus (current collector) sangat menentukan prestasi (rapat energy, siklus hidup dan impedansi) superkapasitor elektrokimia [Wu, F.C., et al., 2004]. Sejauh ini, beberapa upaya terus dilakukan untuk meningkatkan kualitas kontak tersebut, diantaranya: dengan penambahan lapisan karbon [P. L. Taberna, et al., 2006] dan lapisan emas [Chi-Chang Hu, et al., 2004] pada current collector. Penumbuhan nanopartikel logam pada permukaan elektroda karbon dan current collector diharapkan dapat meningkatkan prestasi superkapasitor elektrokimia. Bahan logam yang dapat digunakan diantaranya adalah platinum dan palladium, karena mempunyai sifat katalis yang baik.

Platinum dan palladium [Deraman, et al., 2002] dapat ditumbuhkan dalam struktur nano. Penambahan nanopartikel logam platinum dan palladium pada bahan

karbon telah dapat dilakukan seperti yang telah dilaporkan [Koga, H., et al, 2009; Longli Bo, et al., 2008].

Nanopartikel logam (platinum dan palladium) ditumbuhkan pada permukaan elektroda karbon dengan metode kimia basah. Elektroda karbon dihasilkan dengan menggunakan metode yang telah kami laporkan sebelumnya [Gang Chang, et al., 2007]. Pengujian terhadap penumbuhan nanopartikel logam dilakukan dengan menggunakan SEM dan EDX untuk mengetahui mikrostruktur dan jenis serta persentase atom yang dihasilkan. Pengujian XRD juga dilakukan. Sedangkan untuk menentukan nilai kapasitansi spesifik sel superkapasitor menggunakan metode Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

2. Bahan dan Metode

Bahan utama yang digunakan dalam penumbuhan nanopartikel logam adalah: K_2PtCl_4 , K_2PdCl_6 , ascorbit acid, larutan PLL 5%, trisodium sitrat 0,01 M, $NaBH_4$ 0,1 M, CTAB 0,1 M, NaOH 0,1 M dan air murni. Sedangkan alat utama yang dipakai untuk penumbuhan dan karakterisasi nanopartikel logam adalah: Ultrasonic bath, furnace, timbangan digital, gelas ukur, Pengujian SEM dilakukan dengan alat model supra 55 pv, sedangkan pengujian XRD dilakukan menggunakan alat Bruker Advanced X-Ray Solution (AXS) model D8 dan Solatron interface 1286.

Metode kimia basah (wet chemical) digunakan untuk menumbuhkan nanopartikel logam (platinum dan palladium). Penumbuhan nanopartikel platinum dilakukan dengan merendam elektroda karbon dan pengumpul arus dalam larutan penumbuhan dengan konsentrasi ascorbit acid 0,2 M dan larutan penumbuh platinum (K_2PtCl_4) 1M. Proses penumbuhan dilakukan dua kali (multigrowth) dengan waktu 4 jam + 4 jam. Sedangkan Nanopartikel palladium ditumbuhkan dengan 2 tahap: pembenihan dan penumbuhan. Pembenihan dilakukan dengan merendam substrat pada larutan PLL 5% dan selanjutnya sampel direndam dalam larutan pembenihan yang merupakan campuran 0,5 ml K_2PdCl_6 0,01 M; 0,5 ml trisodium sitrat 0,01 M; 20 ml air murni dan 0,5 ml $NaBH_4$ 0,1 M. Terakhir, sampel direndam selama 5 jam pada larutan penumbuh, yaitu campuran 20 ml CTAB 0,1 M; 0,5 ml K_2PdCl_6 0,01 M; larutan 0,5 ml NaOH 0,1 M dan larutan ascorbit acid.

Karakterisasi sampel dilakukan dengan metode SEM-EDX dan XRD, sedangkan uji prestasi sel superkapasitor dilakukan dengan metode EIS. Untuk menentukan struktur elektroda karbon yang terbentuk setelah ditumbuhi nanopartikel logam, perlu dilakukan uji SEM dan XRD. Pengujian ini dilakukan untuk meninjau morfologi permukaan elektroda karbon dan distribusi penumbuhan nanopartikel platinum dan palladium yang dihasilkan. Pengujian SEM dilakukan dengan alat model supra 55 pv, sedangkan pengujian XRD dilakukan menggunakan alat Bruker Advanced X-Ray Solution (AXS) model D8. Uji EDX juga dilakukan untuk mengetahui prosentase platinum dan palladium yang tumbuh.

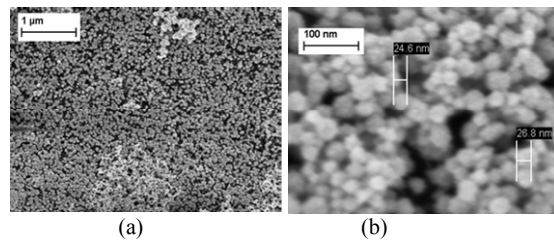
Prestasi kapasitif sampel diinvestigasi dengan metode pengukuran EIS dalam sel superkapasitor yang dibuat menggunakan current collector stainless steel, separator cincin teflon dan elektrolit larutan H_2SO_4 . Elektroda kerja dibuat dengan ukuran, massa dan tebal masing-masing 80 – 90 mg dan 0.4-0.5 mm. Elektrolit disalurkan dalam sel superkapasitor dengan cara injeksi. Setelah ditunggu selama 30 menit, kemudian pengukuran dilakukan

3. Hasil dan Pembahasan

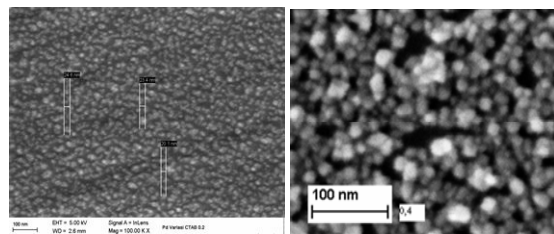
Hasil penumbuhan nanopartikel platinum pada permukaan elektroda karbon yang disiapkan dengan konsentrasi ascorbit acid 0,2 M dan konsentrasi K_2PtCl_4 1 M dan waktu penumbuhan optimum 4 jam + 4 jam ditampilkan pada Gambar 1. Sedangkan nanopartikel palladium pada elektroda karbon dengan konsentrasi ascorbit acid 0,4 M;

CTAB 0,1 M dan K_2PdCl_6 0,01 M diperlihatkan pada Gambar 2.

Gambar 1 dan 2 memperlihatkan bahwa nanopartikel platinum dan palladium yang tumbuh berbentuk bulat dan bergumpal-gumpal. Nanopartikel tersebut tumbuh merata ke seluruh bagian permukaan dengan ukuran partikel yang sama dan merata (uniform). Ukuran rata-rata nanopartikel platinum dan palladium yang tumbuh adalah berturut-turut sekitar 24,6-26,8 nm (untuk platinum) dan 16.7-24.6 nm (untuk palladium). Ini menunjukkan densitas partikel yang besar.



Gambar 1. Nanopartikel platinum pada elektroda karbon (a) perbesaran 10.000 kali dan (b) 100.000 kali



Gambar 2. Nanopartikel palladium pada elektroda karbon (a) perbesaran 10.000 kali dan (b) 100.000 kali

Selanjutnya hasil uji EDX untuk nanopartikel platinum dan palladium diperlihatkan pada Gambar 3 dan Gambar 4, berturut-turut. Prosentase setiap elemen yang terdapat pada sampel dari hasil uji EDX diperlihatkan pada Tabel 1 dan Tabel 2.

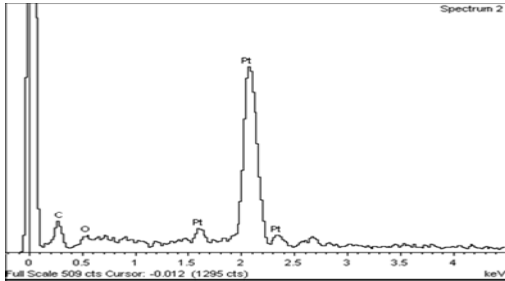
Tabel 1. Prosentase elemen pada sampel platinum

Elemen	Weight%	Atoms%
C	15.78	66.39
O	4.07	12.85
Pt	80.15	20.76
Total	100	100

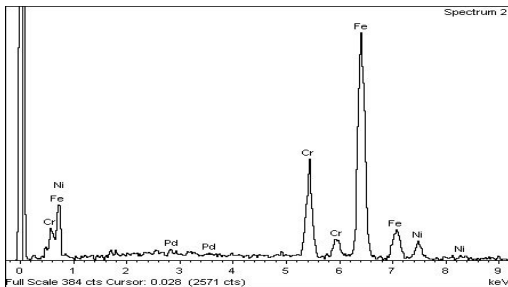
Tabel 2. Prosentase elemen pada sampel palladium

Elemen	Weight%	Atoms%
Cr	18.12	19.37
Fe	72.66	72.33
Ni	8.22	7.78
Pd	1.00	0.52
Total	100	

Dari Gambar 3 dan 4 serta Tabel 1 dan 2 terlihat bahwa berdasarkan spektrum EDX diketahui bahwa nanopartikel platinum dan palladium memang tumbuh di permukaan karbon dan current collector stainless steel. Prosentase berat nanopartikel platinum yang tumbuh sebesar 80,15% (platinum) dan 1,00% (palladium) sedangkan prosentase berat atomnya 20,76% (platinum) dan 0,52% (palladium).

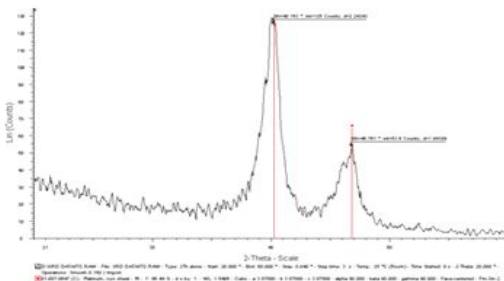


Gambar 3. EDX nanopartikel platinum pada karbon



Gambar 4. EDX nanopartikel palladium pada stainless steel

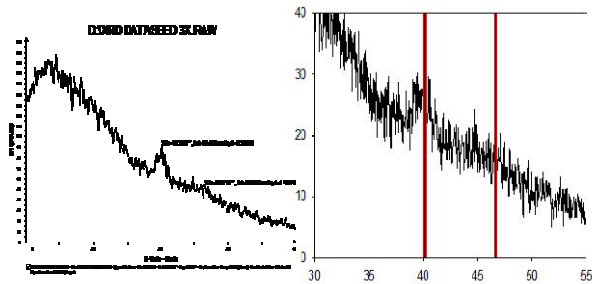
Hasil uji X-Ray Diffraction diperlihatkan pada Gambar 5 (platinum) dan Gambar 6 (palladium), yang memperlihatkan dengan jelas penambahan puncak pada elektroda karbon dengan penambahan nanopartikel platinum pada sudut $2\theta = 40.163^\circ$ dan $2\theta = 46.761^\circ$ (Gambar 5) dan penambahan nanopartikel palladium pada sudut $2\theta = 40.225^\circ$ dan $2\theta = 46.713^\circ$ (Gambar 6). Penambahan puncak ini diduga akibat kehadiran atom platinum dan palladium.



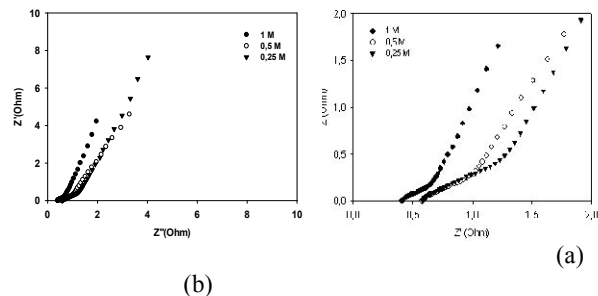
Gambar 5. Difraktogram XRD dari sampel yang telah ditumbuhkan nanopartikel platinum di atasnya.

Pengujian sel superkapasitor elektrokimia dengan menggunakan peralatan Electrochemical Interface Solatron

1280. Nyquist plot hasil pengukuran tersebut untuk sel superkapasitor dengan elektroda karbon yang telah ditumbuhi nanopartikel platinum ditunjukkan pada Gambar 7, sedangkan untuk palladium ditunjukkan pada Gambar 8. Nyquist plot terdiri dari tiga bagian, yaitu bagian setengah lingkaran yang menunjukkan struktur yang berpori elektroda. Garis lurus yang membentuk sudut 45° menunjukkan terjadinya difusi di dalam karbon pellet, sedang garis tegak lurus pada frekuensi rendah menunjukkan sifat kapasitif dari elektroda.



Gambar 6. Difraktogram XRD dari sampel yang mengandung nanopartikel palladium

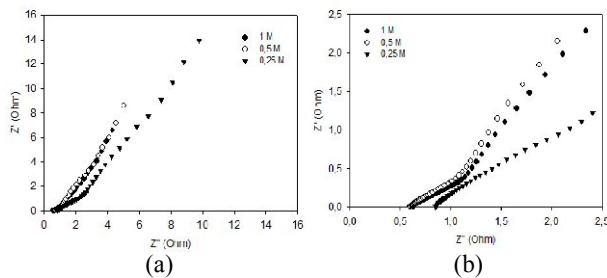


Gambar 7. Nyquist plot sel superkapasitor dengan nanopartikel platinum pada frekuensi (a) 10.000 - 0,1Hz (b) perbesaran (a) pada frekuensi 10.000 - 3.000 Hz

Dari Nyquist plot di atas, maka kemudian dapat ditentukan nilai kapasitansi spesifik dari sel superkapasitor elektrokimia tersebut yang menggunakan elektroda pelet karbon yang telah ditumbuhi nanopartikel platinum dan palladium. Tabel 3 memperlihatkan nilai kapasitansi spesifik sel superkapasitor hasil perhitungan berdasarkan Nyquist plot (Gambar 7 dan 8).

Dari Tabel 3 tersebut dapat dilihat bahwa terjadi peningkatan nilai kapasitansi spesifik dari sel superkapasitor setelah dilakukan penumbuhan nanopartikel platinum dan palladium pada elektroda karbon. Kapasitansi spesifik sel superkapasitor dengan menggunakan elektrolit H_2SO_4 1M sebelum ditumbuhkan nanopartikel logam adalah sebesar 8,82 F/g. Nilai kapasitansi spesifik (C_{sp}) ini naik secara signifikan menjadi 20,20 F/g naik sekitar 230%, (platinum) dan 10,22 F/g (palladium) atau sekitar 160% setelah nanopartikel platinum dan palladium ditumbuhkan di atas elektroda pelet karbon. Nilai C_{sp} tertinggi sebesar 21,66 F/g (platinum) dicapai ketika menggunakan

konsentrasi larutan elektrolit sebesar 0,5M. Sedangkan pada sampel dengan nanopartikel palladium, nilai tertinggi kapasitansi spesifiknya terjadi pada konsentrasi elektrolit sebesar 1M.



Gambar 8. Nyquist plot sel superkapasitor elektroda karbon dengan nanopartikel palladium pada frekuensi (a). 10.000-0,1 Hz dan (b). 10.000 – 3.000 Hz

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

Sel (Ohm)	Rs (Ohm)	R (Ohm)	Z'' (g)	m (F/g)	Csp
C 1M	0,69	0,22	62,03	0,0582	8,82
C+Pt 1M	0,4	0,15	27,99	0,0564	20,20
C+Pt 0,5M	0,56	0,22	23,99	0,0613	21,66
C+Pt 0,25M	0,58	0,27	50,68	0,0659	9,54
C+Pd 1M	0,62	0,26	42,96	0,0726	10,22
C+Pd 0,5M	0,58	0,38	55,15	0,0710	8,14
C+Pd 0,25M	0,84	0,58	81,94	0,0741	5,24

Keterangan: C:Karbon; M:Molaritas; Pt: Nanopartikel Platinum; Rs: Tahanan elektrolit; R: Tahanan sel superkapasitor; Z'': Impedansi imajiner; m: Massa satu elektroda; Csp: Kapasitansi spesifik

4. Kesimpulan

Penumbuhan nanopartikel platinum dan palladium di atas elektroda karbon dan current collector telah berhasil dilakukan dan mempunyai pengaruh yang signifikan dalam peningkatan nilai kapasitansi superkapasitor elektrokimia. Secara lebih rinci dapat disimpulkan sebagai berikut:

- Bentuk nanopartikel platinum dan palladium yang dihasilkan dengan metoda kimia basah berupa bulat dan tumbuh merata pada elektroda karbon.
- Ukuran nanopartikel platinum bervariasi dari 24,6 nm sampai 26,83 nm untuk konsentrasi ascorbit acid 0,2 M 1 mL dan K_2PtCl_4 0,01 M 1 mL. Sedangkan ukuran nanopartikel palladium berkisar 16,7-24,6 nm pada konsentrasi ascorbit acid 0,3 M 0,1 mL dan konsentrasi CTAB 0,1 M 20 mL

Pengukuran nilai kapasitansi spesifik, dengan metode EIS menginformasikan bahwa penambahan nanopartikel

platinum meningkatkan nilai kapasitansi spesifik sebesar 230%, yaitu dari 8,82 F/g (tanpa nanopartikel) menjadi 20,20 F/g (dengan nanopartikel platinum), naik sebesar 160%, menjadi 10,22 F/g (dengan nanopartikel palladium).

Daftar Pustaka

- Andre Burke. Ultracapacitor: why, how, and where is technology. *Journal of power sources*, 2000, 91.
- Chi-Chang Hu, Wei-Chun Chen, Effects of Substrates on the Capacitive Performance of $RuO_x \cdot nH_2O$ and Activated Carbon- RuO_x Electrodes for *Supercapacitors*, *Electrochimica Acta*, 2004; **49**, 3469-3477
- Deraman, M., R. Omar, S. Zakaria, et al. Electrical and mechanic properties of carbon pellets from acid (HNO_3) treated self-adhesive carbon grain from oil palm empty fruit bunch. *Journal of material science*. 2002; 37:3329-3335.
- Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-chang Hu, et al. Physical and electrochemical characterization of activated carbon prepared from firwoods for supercapacitors. *Journal of power sources*. 2004, 138: 351-359
- Gang Chang, Munetaka Oyama, Kazuyuki Hirao, Platinum nano-cluster thin film formed on glassy carbon and the application for methanol oxidation, *Thin Solid Films*, 2007; 515, 3311–3314
- Koga, H., Yuuka Umemura, Hirotake Ishihara, Takuya Kitaoka, Akihiko Tomoda, Ryo Suzuki, Hiroyuki Wariishi, Paper-structured fiber composites impregnated with platinum nanoparticles synthesized on a carbon fiber matrix for catalytic reduction of nitrogen oxides *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009; 90, 699–704
- Kotz, R., M. Carlen. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2483-2498.
- Longli Bo, Xie Quan, Xiaochang Wang, Shuo 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, *Journal of Hazardous Materials*, 2008; 157, 179–186
- Oyama, M, Wet Chemical Preparation and Electrochemical Application of Metal Nanoparticle-Attached Indium Tin Oxide Electrodes, *Review of Polarography*. 2007, 53.
- Rudge A, Davey J, Raistrick I, Gottesfeld S, Ferrais JP. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitor, *J power sources*, 1994; 47: 89-107.
- Taberna, P. L., C. Portet, P. Simon, Electrode surface treatment and electrochemical impedance spec-

- troscopy study on carbon/carbon supercapacitors, Applied Physics A, 2006; 82, 639-646.
- Taer E, Deraman M, Talib I A, Umar A A, Oyama M, Yunus R M. Physical and electrochemical properties of activated carbon pellets from pre-carbonized rubber wood sawdust by CO₂ activation, Current Applied Physics, 2010; 10, 1071-1075.
- Yudong Zhu, Haoquan, Wencui Li, Xiaoyong Zhang, Resorcinol-formaldehyde based porous carbon as an electrode material for supercapacitor, Carbon 2007; 45, 160-165.