

BORON DOPED GRAPHENE 3-DIMENSI UNTUK SUPERKAPASITOR KAPASITAS TINGGI

Nurlia Pramita Sari¹, Achmad As'ad Sonief², Ching Yuan Su³

^{1,2}Jurusan Teknik Mesin Fakultas Teknik Universitas Brawijaya

^{1,2}Jalan Mayjen Haryono 167 Malang 65145 -Telp (0341)5678862

³Mechanical Engineering National Central University

³No. 300, Zhongda Rd, Zhongli District, Taoyuan City, Taiwan 320

E-mail: nurlia.pramita@gmail.com

Abstract

Chemical doping is an effective approach to improve the property of carbon material. In this study boron doped graphene with 3D structure used as electrode was investigated. Boron doped graphene was prepared through freeze-dried process followed by pyrolysis of graphene oxide (GO) with three types of chemical substances; boron oxide, boric acid, and boron powder in an argon and hydrogen atmosphere at 1000°C for 3 hours. The difference of chemical composition generated different percentage of boron bond with GO. The results shows that the highest electrochemical performance was found in graphene samples with the addition of boric acid (BA) 86 F/g, followed by boron oxide (BO) 59.2 F/g, and boron powder (BP) 2 F/g. It can be caused by boron concentration bound with graphene. The higher concentration of boron could increased the electrochemical performance due to better of ion movement.

Keywords: Boron doped graphene, supercapacitor, energy storage

PENDAHULUAN

Superkapasitor merupakan salah satu penyimpanan energi yang saat ini banyak diteliti. Ini dikarenakan superkapasitor menawarkan *power density* yang tinggi, *charge-discharge* yang cepat, tidak cepat panas, dan siklus hidup yang lebih lama. Superkapasitor terdiri dari tiga bagian utama yaitu elektroda, elektrolit, dan *separator* (pemisah). Superkapasitor diklasifikasikan menjadi *double-layer capacitor* (DLC) dan *pseudocapacitor* (PCs) [1]. Biasanya, elektroda berbasis karbon dengan luas permukaan tinggi menjadi bahan elektroda kapasitor yang memiliki kapasitansi *double layer* di mana energi disimpan melalui adsorpsi ion reversibel pada antar muka elektroda dan elektrolit. Di sisi lain, PCs bekerja melalui reaksi redoks reversibel yang terjadi di dekat permukaan elektroda. Kombinasi DLC dan PCs dapat menyimpan dan melepaskan energi listrik dengan pemisahan muatan *nanoscopic* pada antarmuka antara elektroda dan elektrolit.

Graphene atau grafena merupakan material 2-dimensi yang memiliki ikatan karbon sp², dan pada skala atomnya berbentuk sarang lebah [2]. *Graphene* merupakan material yang unggulan untuk superkapasitor

karena sifatnya yang luar biasa yaitu luas permukaan spesifik (*SSA-specific surface area*) yang besar dan konduktivitas elektrik yang tinggi. Untuk memperbesar SSA dan transportasi elektron, *graphene* dibangun dengan kerangka 3D dan struktur berpori sehingga meningkatkan performa superkapasitor. Beberapa studi mengenai hal ini banyak dilakukan, struktur *graphene* 3D dengan oksida logam sebagai elektroda *hybrid* mampu mengambil keuntungan dari kedua DLC dan PCs untuk penyimpanan energi, di mana *graphene* 3D difungsikan sebagai elektroda mendukung sifat konduktivitas oksida logam sehingga menambah sifat PCs [3].

Saat ini *graphene* banyak digunakan untuk elektroda pada DLC. Penambahan heteroatom (*doping*) dengan menggunakan atom Boron (B), Nitrogen (N), Sulfur (S), dan Fosfor (P) kedalam *graphene* murni memungkinkan untuk merubah aktifitas kimia *graphene*, tidak hanya meningkatkan *wettability*, tetapi juga menambahkan sifat *pseudokapasitor* sehingga meningkatkan sifat elektrokimia dari superkapasitor [4].

Dibandingkan dengan nitrogen, boron *doped graphene* kurang banyak diteliti sebagai elektroda superkapasitor. Boron memiliki 3 elektro valensi, lebih sedikit dari atom karbon

yang memiliki 4 elektro valensi. Ketika di *doping* pada *graphene*, boron bertindak sebagai *p-type dopan* menyebabkan terbentuk lubang imajiner yang memungkinkan elektron bergerak lebih efisien sehingga meningkatkan sifat elektrokimianya.

Yoem D-Y (2015), menggunakan Boron Oksida (B_2O_3) doped Graphene nanoplates sebagai elektroda supercapasitor (448 F/g) lebih besar dari pada graphene nanoplates tanpa dopan (144F/g) dengan kandungan boron yang terkandung $6.04 \pm 1.44\%$ [5]. Zuo Z (2013) menggunakan boric acid (H_3BO_3) sebagai dopan dan menghasilkan 281 F/g dengan sistem 3-electroda untuk mengukur kapasitas superkapasitor [6]. Penelitian lain menggunakan borane tetrahydrofuran (BH_3 -THF) menghasilkan kapasitas spesifik 200 F/g pada sistem 2-electroda dan 193 F/g pada sistem 3-electroda [7].

Ada berbagai macam zat kimia mengandung boron yang digunakan untuk mensintesis boron doped graphene. Belum diketahuinya pengaruh zat kimia yang digunakan terhadap persentase boron dopan yang terkandung pada graphene serta pengaruh persentase tersebut pada performa boron doped graphene superkapasitor melatarbelakangi dilakukannya penelitian ini. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh presentase kandungan boron terhadap kinerja graphene superkapasitor serta menentukan zat kimia yang tepat untuk mensintesisnya.

METODOLOGI PENELITIAN

Sintesa Graphene Oksida (GO)

Graphene oksida disiapkan dengan metode *Hummer* termodifikasi [8] yaitu pengelupasan secara kimiawi. Pertama-tama serbuk grafit (*Chuetsu Graphite Works Co., Ltd.*; 20 mesh) sebanyak 3g dicampurkan dengan 96% H_2SO_4 and 85% H_3PO_4 (3 : 1 pada 400 mL). Kemudian $KMnO_4$ (18 g) ditambahkan sedikit demi sedikit dalam campuran dan diaduk pada wadah es agar dapat dikontrol suhunya dibawah $50^\circ C$ selama 10 menit dilanjutkan dengan pengadukan dan pemanasan selama 18 jam dengan suhu $\pm 50^\circ C$. Berikutnya larutan ditambahkan dengan air distilasi (400mL) dilanjutkan dengan 15 mL H_2O_2 (30%) yang akan merubah warna cairan menjadi kuning cerah.

Dalam hal ini yang diambil adalah endapan, karena *graphene* terkumpul pada endapan larutan. Endapan tersebut kemudian diambil dan dibilas dengan 1 : 10 cairan HCl : air distilasi untuk menghilangkan residu metal. Endapan *graphene* yang telah dibilas dengan HCL diambil dengan memisahkannya menggunakan mesin sentrifugal (9000rpm). Proses ini dilakukan 3 kali agar seluruh metal pengotor hilang. Kemudian dibilas kembali dengan air distilasi guna menghilangkan sisa asam hingga PH larutan GO mendekati 7.

Sintesa Boron Doped Graphene, Reduksi, dan Fabrikasi Elektroda

Larutan GO (10mg/ml) sebanyak 50ml dicampurkan dengan serbuk *boric acid* (H_3BO_3) sebanyak 500 mg pada suhu $60-80^\circ C$. Larutan kemudian dicelupkan pada *nikel foam* (hibrida metal) dengan ukuran $1cm \times 1cm$. Untuk memastikan larutan meresap kedalam busa nikel, dilakukan *bath ultrasonifikasi* selama 20min. Perangkat kemudian dibekukan dengan nitrogen cair dan dikeringkan dengan mesin *freze-dryer* pada tekanan 10^{-3} torr selama satu malam. Proses selanjutnya adalah reduksi dengan dapur bertekanan rendah yang dialiri campuran gas H_2/Ar (20/80 sccm) selama 1 jam. Kemudian dicuci dengan air distilasi dan dikeringkan untuk menghilangkan residu zat kimia yang tidak berikatan. Elektroda ini kemudian disebut elektroda BA.

Pada studi ini juga digunakan zat kimia lain untuk mendapatkan boron *doped graphene*. Boron Oksida (B_2O_3) sebanyak 500 mg dicampurkan pada larutan GO 50ml dengan proses yang sama maka didapat elektroda yang selanjutnya disebut elektroda BO.

Zat kimia serbuk boron juga digunakan pada studi ini. Untuk membuat elektroda dengan serbuk boron, larutan GO tanpa dopan dicelupkan pada nikel foam dan dibekukan dengan metode yang sama dengan pembuatan BA dan BO. Pada saat pirolisis, GO dan serbuk boron dimasukkan dalam dapur bersisian, dapur kemudian tetap dialiri campuran gas H_2/Ar (20/80 sccm) selama 1 jam. Hal ini dilakukan karena berbeda dengan *boric acida* dan boron oksida, serbuk boron tidak dapat terlarut pada GO. Elektroda ini selanjutnya disebut BP.

Pengukuran

Konfigurasi kimia ditentukan dengan menggunakan spektrometer foto elektron sinar-X (XPS, Phi V6000). Pengukuran XPS dilakukan dengan menggunakan Mg-K α sinar-X untuk eksitasi sampel. Dekonvolusi dan fitting dilakukan dengan prosedur *Gaussian-Lorentzian* kemudian menentukan titik puncaknya sesuai dengan status ikatan XPS. Sementara gambar SEM diperoleh dengan instrumen JEOL-6330F.

Pengujian elektrokimia dilakukan dengan menggunakan standar pengaturan sistem 3-elektroda dengan mesin *biologic*; SP-150 dan larutan KOH 6M sebagai elektrolit, kawat Pt sebagai electrode pembantu, dan AgCl/Ag sebagai electrode pembanding. Pengukuran voltametri siklik (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. Kapasitas spesifik dihitung dari kurva CV dengan rumus:

$$C = (\int_{t_i}^{t_v} I dt) / m \cdot \Delta V \tag{1}$$

Dimana:

C = kapasitas spesifik [F/g]

I = kuat arus [A]

t = waktu discharge [s]

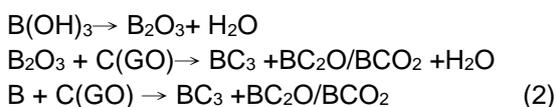
m = masa elektroda [g]

ΔV = beda potensial [V]

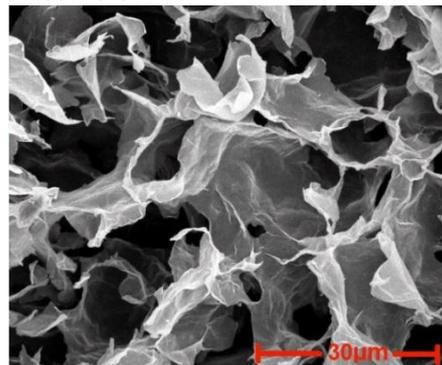
HASIL DAN PEMBAHASAN

Morfologi

Secara umum, H₃BO₃ diubah menjadi B₂O₃ pada suhu tinggi disertai dengan menyebarkan uap B₂O₃ ke permukaan lembar GO. Pada zat kimia B₂O₃ diubah menjadi gas terlebih dahulu pada proses pirolisis, sama halnya dengan serbuk boron. Sementara pada lembar GO, terjadi pengurangan kelompok yang mengandung oksigen pada suhu tinggi kemudian dilanjutkan dengan penggantian gugus yang kosong dengan gas boron. Reaksi kimia pada proses dapat diekspresikan sebagai berikut:



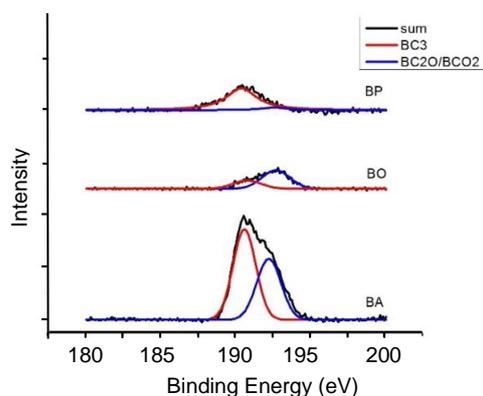
Pada Gambar 1 menunjukkan foto SEM struktur 3D *graphene* pada elektroda. Pada gambar tersebut dapat dilihat struktur berpori dari *graphene*. Dengan struktur kerangka *graphene* yang 3D dan memiliki struktur berpori, seluruh permukaan lembaran *graphene* akan bersentuhan dengan elektrolit sehingga dapat membantu difusi ion lebih mudah dan efektif.



Gambar 1. Foto SEM elektroda GO

Sifat Kimia

Sifat kimia dari *boron doped graphene* dapat diamati dari grafik XPS. Gambar 2 menyajikan grafik XPS pada BP, BA dan BO. Boron muncul pada sampel selain atom karbon dan oksigen mengidentifikasi kesuksesan ikatan antara boron pada kisi *graphene*, dengan gugus boron terutama BC₃ dan BC₂O/BCO₂ berpusat di 190.8 eV dan 192.6 eV. Pemaparan persentase elemen pada sampel ditunjukkan pada Tabel 1. Jumlah persentase boron terbesar terdapat pada sampel BA, BO dan paling sedikit pada BP.



Gambar 2. Grafik XPS B1s pada BA, BO dan BP

Tabel 1. Kandungan atomik dari sampel BA, BO dan BP

Sampel	Element (%)				
	C	O	B		
			Total	BC ₃	BC ₂ O/ BCO ₂
BA	79.91	12.5	7.6	58.14	41.86
BO	92.84	4.9	2.26	90.56	9.44
BP	94.2	4.25	1.55	31.05	68.95

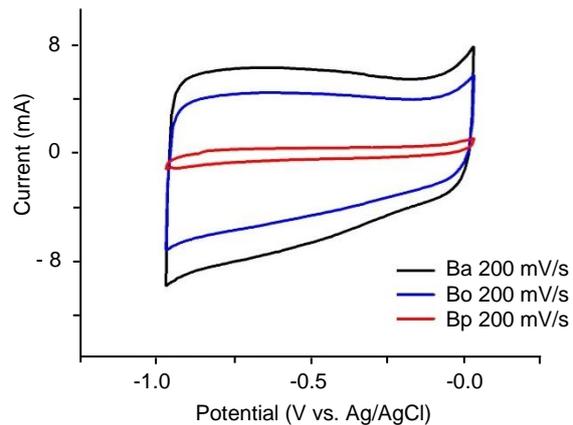
Sifat Elektrokimia pada Superkapasitor

Untuk mempelajari pengaruh persentase boron terhadap sifat elektrokimia, digunakan uji elektrolisis dengan sistem 3-elektroda. Elektroda test menggunakan boron *doped graphene* yang telah dikuatkan dengan *Ni foam*. Berdasarkan pengamatan, *graphene* dimuat secara *uniform* pada *Ni foam*, akan tetapi besar kemungkinan *Ni foam* akan ikut bereaksi pada saat pengujian.

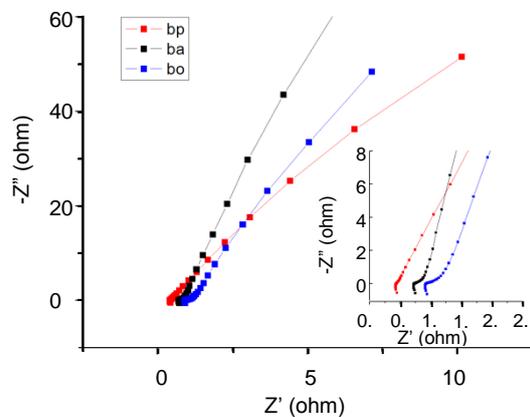
Gambar 3 menunjukkan grafik CV pada sampel BA, BO, dan BP, dimana semua grafik CV berbentuk persegi panjang yang mengindikasikan karakteristik DLC superkapasitor yang ideal. Dengan *scan rate* yang sama sampel BA memiliki luas yang paling besar yang menyebabkan kapasitasnya tertinggi, menunjukkan bahwa dengan kandungan boron yang lebih besar pergerakan ion lebih efisien. Perlu diperhatikan bahwa pada grafik terdapat puncak redok yang mengindikasikan bahwa selain karakteristik DLC juga terdapat karakteristik PCs. Selain itu pada sampel BA puncak redok lebih kentara dimungkinkan karena banyaknya oksigen *fungsiional group* (Tabel 1) yang beraksi dengan elektrolit sehingga menyebabkan sampel BA memiliki performa yang lebih tinggi dari sampel lainnya.

Untuk menyelidiki lebih lanjut performa dan difusi ion pada sampel, uji EIS diterapkan pada studi ini. Pada Gambar 4, ditunjukkan grafik EIS yang diambil pada rentang 1 Mhz hingga 0.1 Hz. Pada daerah frekuensi rendah, terdapat garis yang hampir lurus mengidentifikasi perilaku kapasitansi yang murni dari superkapasitor. Pada daerah frekuensi tinggi (lihat pembesaran Gambar 4), muncul grafik setengah lingkaran. Diameter dari setengah lingkaran tersebut merupakan besarnya hambatan yang terjadi. Semakin kecil diameternya maka semakin kecil

hambatannya, artinya semakin mudah elektrolit meresap kedalam elektroda dan memindahkan ion. Sebagai tambahan, pada daerah *Warburg* semakin tegak (mendekati 90°) merupakan karakteristik khas bahwa elektrolit meresap jauh kedalam elektroda berpori. Pada Gambar 4 jelas terlihat bahwa garis *warburg* yang paling tegak dimiliki oleh sampel BA diikuti oleh sampel BO dan yang terakhir adalah BP.



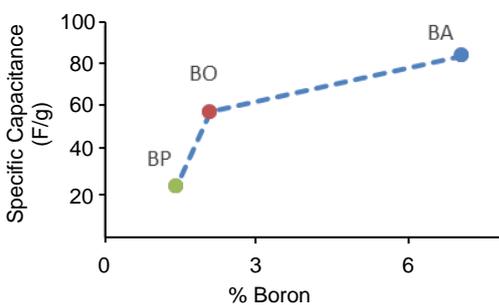
Gambar 3. Grafik CV dengan *scan rate* 200mV/s pada BA, BO dan BP



Gambar 4. Grafik EIS pada BP, BA, dan BO

Dengan menggunakan grafik CV didapatkan kapasitas spesifik dari sampel. Besarnya kapasitas spesifik dari sampel BA, BO, dan BP adalah 86 F/g, 59.2 F/g, dan 2 F/g berturut-turut pada *scan rate* 5mV/s. Apabila dibandingkan dengan persentase boron yang terkandung pada sampel dapat dilihat pada Gambar 5. Dari gambar tersebut dapat dilihat

bahwa dengan bertambahnya persentase boron yang terkandung akan meningkatkan kapasitas spesifiknya. Boron bertindak sebagai *p-type dopan* pada *graphene* oksida. Boron yang hanya memiliki 3 cabang, menyisakan satu cabang dari rantai karbon yang tidak terisi, menyebabkan keelektronegatifan dari elektroda menjadi lebih besar sehingga ion-ion dapat bergerak lebih leluasa dan lebih efektif mengisi kekosongan cabang. Hal ini dapat meningkatkan sifat elektrokimianya dan membuatnya lebih stabil.



Gambar 5. Grafik kapasitas spesifik BA, BO, dan BP terhadap persentase boron yang terkandung

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan:

1. *Boron doped graphene* berhasil dilakukan dengan tiga macam zat kimia yang berbeda dari boron.
2. Besarnya kapasitas spesifik dari sampel BA, BO, dan BP adalah 86 F/g, 59.2 F/g, dan 2 F/g berturut-turut pada scan rate 5mV/s. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa performa elektrokimia tertinggi terdapat pada sampel *graphene* dengan penambahan *boric acid* (BA), dilanjutkan dengan *boron oxide* (BO), dan *boron powder* (BP). Hal ini dimungkinkan karena kandungan boron pada masing-masing sampel. Boron bertindak sebagai *p-type dopan* pada *graphene* oksida. Semakin banyak kandungan boron maka semakin banyak cabang karbon yang tidak terisi sehingga ion-ion nya lebih mudah dan efektif bergerak.
3. *Boron doped graphene* dengan struktur kerangka 3D dapat digunakan sebagai

elektroda pada kapasitor performa tinggi untuk memenuhi kebutuhan penyimpanan energi yang efisien.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] J.Chen, C. Li, G. Shi, 2013, *Graphene Materials for Electrochemical Capacitors*, J Phys Chem Lett, 4(8), pp. 1244-53.
- [2] M. J.Allen, V.C. Tung, R. B. Kaner, 2010, *Honeycomb Carbon: A Review of Graphene*, Chem. Rev, 110, pp. 132-145.
- [3] L.Niua, Z.Lia, W.Honga, J.Suna, Z.Wanga, L.Maa, J.Wanga, S.Yangaa, 2013, *Pyrolytic Synthesis of Boron-Doped Graphene and its Application Aselectrode Material for Supercapacitors*, Electrochimica Acta, 108, pp. 666- 673.
- [4] C.N.R.Raoa, K.Gopalakrishnana, A.Govindaraj, 2014, *Synthesis, Properties and Applications of Graphene Doped with Boron, Nitrogen and Other Elements*, Nano Today, 9, pp. 324-343
- [5] D-Y Yeom, W. Jeon, N.D. Kha Tu, S.Y. Yeo, S.S Lee, B.J Sung, H. Chang, J.A Lim, H. Kim, 2015, *High-Concentration Boron Doping of Graphene Nanoplatelets by Simple Thermal Annealing and their Supercapacitive Properties*, Scientific Reports, 5, 09817.
- [6] J.Han, L. L. Zhang,S. Lee, J.Oh , S-K Lee, J R Potts, J. Ji, X. Zhao, R.S Ruoff and S. Park, 2012, *Generation of B-doped Graphene Nanoplatelets using A Solution Process and their Supercapacitor Applications*, ACS Nano, 7, pp. 19-26.
- [7] Z. Zuo, Z. Jiang and A. Manthiram, 2013, *Porous B-doped Graphene Inspired by Fried-Ice for Supercapacitors and Metal-Free Catalysts*, J. Mater. Chem. A, 1, pp. 13476-13483.
- [8] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, 2010, *Improved Synthesis of Graphene Oxide*, ACS Nano, 4, pp. 4806-4814.