

Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)

Yogi Nuriana, Diah Susanti, Hariyati Purwaningsih, dan Tri Mardji Atmono
Jurusan Teknik Material & Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia
e-mail: santiche@mat-eng.its.ac.id

Abstrak—*Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) memiliki potensi untuk dikembangkan dengan menambahkan *graphene* sebagai material pendukung katalisnya karena luas permukaannya yang tinggi. Kemudian kinerjanya juga dapat ditingkatkan dengan penambahan logam yang sesuai seperti Nikel. Tujuan penelitian ini ialah menganalisa pengaruh waktu *sputtering* pada sintesis material elektrokatalis berbahan *graphene*/Pd-Ni terhadap unjuk kerja DMFC. *Graphene* diperoleh dari grafit yang dioksidasi menggunakan metode Hummer kemudian direduksi dengan serbuk Zn dan proses hidrotermal selama 12 jam pada temperatur 160°C. Kemudian didepositkan pada *carbon cloth* lalu dilapisi dengan logam Pd dan/atau Ni selama 15, 10 dan 5 menit dengan metode *radio-frequency sputtering*. Hasil penelitian menunjukkan waktu *sputtering* Pd(10) dan Pd(15)-Ni(5) memberikan hasil terbaik dengan nilai kapasitansi spesifik 32,86 F/g dan 23,30 F/g, *Electrochemical active surface area* (ECSA) sebesar 0,747 m²/g dan 0,371 m²/g berdasarkan pengujian *cyclic voltametry* (CV) pada larutan KOH 1M. Sedangkan pengujian pada elektrolit KOH+CH₃OH 1M menghasilkan rasio I_a/I_b 23,5 dan 47,36 serta densitas arus sebesar 4,80 mA/g dan 4,18 mA/g.

Kata Kunci—DMFC, *Graphene*, Pd, Ni, *Sputtering*.

I. PENDAHULUAN

PERMASALAHAN energi yang terus meningkat akibat tergantungnya kebutuhan energi manusia pada pemakaian bahan bakar fosil yang semakin menipis dan menghasilkan emisi gas yang mencemari lingkungan menuntut sumber energi baru yang minim emisi, murah, tersedia dalam jumlah tak terbatas, dan ramah lingkungan. Salah satu energi terbarukan yang dapat dikembangkan saat ini ialah *fuel cell*. *Fuel cell* serupa dengan baterai yang menghasilkan listrik dari reaksi elektrokimia. Sebuah *fuel cell* menggunakan suplai eksternal dari energi kimia dan dapat berjalan tanpa batas waktu, selama sumber bahan bakarnya masih disuplai, yakni hidrogen dan oksigen. Terdapat beberapa jenis *fuel cell* berdasarkan elektrolit ataupun bahan bakar utamanya, salah satunya *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC). DMFC merupakan *fuel cell* dengan membran polimer dan menggunakan bahan bakar metanol. DMFC merupakan salah satu *fuel cell* yang dapat beroperasi pada temperatur rendah dan kualitasnya seperti performa, durabilitas, dan efisiensi, sangat dipengaruhi oleh material elektrokatalisnya. Material yang digunakan *fuel cell* sebagai elektrokatalis, yaitu material berbasis platinum,

rutenium, dan paladium.

Paladium memiliki lebih banyak keunggulan dibandingkan rutenium dan platina karena dapat secara luas digunakan dalam *fuel cell*, harganya yang jauh lebih murah, dan memiliki ketersediaan yang lebih banyak walaupun memiliki *oxygen reduction reaction* (ORR) yang lebih rendah [1]. Selain itu untuk meningkatkan efektivitas katalis, dapat digunakan material lain sebagai pendukung salah satunya material berbasis karbon. [2]. Dibandingkan dari semua bentuk grafit, *graphene* memiliki potensi yang lebih menjanjikan. *Graphene* memiliki beberapa sifat yang baik, antara lain, mobilitas muatan yang tinggi (230.000 cm²/V-s), konduktivitas termal yang tinggi (3000 W/m-K), dan luas permukaan yang besar (2600 m²/g) [3]. Dengan demikian, *graphene* sesuai untuk meningkatkan efisiensi kerja DMFC sebagai material pendukung elektrokatalisnya. Pada penelitian ini akan dibahas pengaruh penambahan nikel pada elektrokatalis berbahan Pd-Ni/*Graphene* dalam meningkatkan aktifitas elektrokimia dalam reaksi oksidasi metanol.

II. METODE PENELITIAN

A. Sintesis *Graphene*

Graphene disintesis dari oksidasi grafit menjadi grafit oksida menggunakan metode Hummer kemudian direduksi menggunakan serbuk Zn kemudian dihidrotermal selama 12 jam pada temperatur 160°C.

Sintesis grafit oksida dimulai dengan melarutkan 2 gram serbuk grafit dengan 80 mL larutan H₂SO₄, kemudian menambahkan 4 gram NaNO₃ dan 8 gram KMnO₄ secara bertahap dan bergantian. Kemudian pengadukan dilanjutkan pada temperatur 35°C selama 20 jam. Lalu menambahkan 200 mL aquades dan ditambahkan H₂O₂ 20 mL. Selanjutnya larutan dipisahkan menggunakan centrifuge kemudian endapan dicuci menggunakan HCl 35% untuk menghilangkan ion-ion logam yang tersisa. Proses pencucian selanjutnya menggunakan aquades secara berkala untuk menetralkan pH. Selanjutnya untuk menguji ion sulfat telah hilang dan pH netral, dilakukan titrasi dengan BaCl₂ 1M dan kertas pH. Kemudian proses drying dalam wadah crucible alumina dalam muffle furnace pada temperatur 110°C selama 12 jam.

Pembuatan *graphene* dimulai dengan melarutkan 40 mg grafit oksida ke dalam 40 mL aquades, kemudian dilakukan

pengadukan dan ultrasonikasi selama 120 menit. Kemudian grafit oksida direduksi menggunakan serbuk Zn.. Tahapannya ialah dengan menambahkan 10 mL HCl (35%) ke dalam larutan grafit oksida dalam kondisi non-stirring. Kemudian menambahkan serbuk Zn sebanyak 1,6 gram dan dilakukan pencucian menggunakan HCl 5% untuk menghilangkan sisa ion logam. Kemudian dilanjutkan pencucian menggunakan aquades beberapa kali untuk mendapatkan pH netral (mendekati 7). Endapan dimasukkan dalam *autoclave* untuk dilakukan proses hidrotermal dalam *muffle furnace* pada temperatur 160°C selama 12 jam.

B. Sintesis Katalis Pd-Ni/Graphene

Sintesis katalis Pd-Ni/Graphene dimulai dengan melarutkan Graphene sebanyak 40 mg dalam 40ml aquades kemudian mendepositkan larutan Graphene pada carbon cloth dengan metode ultrasonikasi sehingga terbentuk Graphene yang tersebar pada carbon cloth. Carbon cloth yang telah terdeposit oleh graphene ini selanjutnya dikeringkan selama 24 jam pada temperatur ruang. Kemudian dilanjutkan dengan melapisi carbon cloth dengan logam Pd dan/atau Ni menggunakan metode *Radio-frequency sputtering* selama 15, 10 menit, dan 5 menit sehingga terbentuk lapisan *thin film* Pd dan/atau Ni yang melapisi carbon cloth.

C. Preparasi Elektroda Katalis Pd-Ni/Graphene

Preparasi elektroda dilakukan dengan menyiapkan batang karbon dari baterai berukuran AA. Batang karbon dimasukkan dalam tabung kaca dengan diameter ~0,3 cm dan panjang 3,5cm dengan menyisakan sedikit ruang pada ujung tabung kaca. Batang karbon dan tabung kemudian direkatkan dengan lem secukupnya. Sampel hasil *sputtering* dipotong kecil-kecil kemudian dimasukkan pada ruang tabung kaca yang sudah disisakan.

D. Pengujian X-Ray Diffraction (XRD)

Pengujian XRD dilakukan untuk mengetahui perbedaan dari struktur kristal grafit, grafit oksida dan graphene serta pengaruh hasil *sputtering* logam Pd dan Ni. Alat yang digunakan *X-Ray Diffractometer* merk Xpert Pro Panlythical dengan sinar X pada sudut $2\theta = 5^\circ - 90^\circ$ dan panjang gelombang $\text{CuK}\alpha$ sebesar 1,5406Å.

E. Pengujian Scanning Electron Microscope (SEM)

Pengujian SEM untuk mengetahui morfologi dari sampel selama proses sintesis dilakukan dengan *Scanning Electron Microscope* merk FEI Inspect S-50 dengan tegangan 20kV dan perbesaran 5000x serta 10000x.

F. Pengujian Cyclic Voltammerty (CV)

Pengujian elektrokimia dilakukan dengan metode CV menggunakan instrumen EDAQ EChem ER461 dengan elektroda referensi Ag/AgCl dan scan rate 0,1V/s dengan rentang -1V sampai 0,5V menggunakan elektrolit KOH dan metanol.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

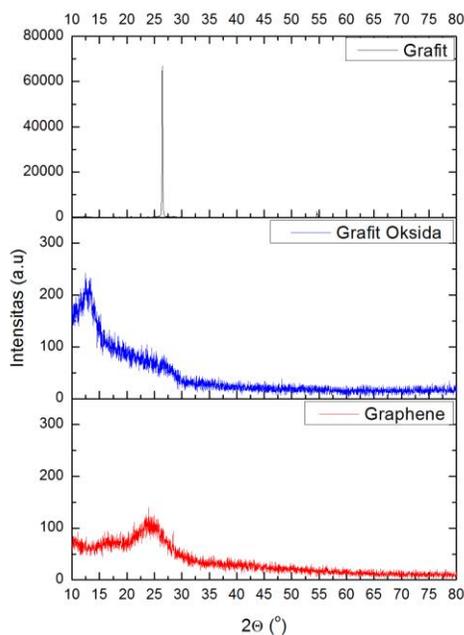
A. Hasil Pengujian XRD

Gambar 1 dan Tabel 1 menunjukkan perbedaan antara grafit, grafit oksida dan Graphene. Grafit memiliki puncak yang tajam pada posisi 26,44°, dengan intensitas (23408) serta *Full Width Half Maximum* (FWHM) dan d_{spacing} yang kecil yakni 0,0013 dan 3,37. Kemudian setelah dilakukan proses oksidasi, grafit menjadi grafit oksida (GO) dengan terbentuknya puncak pada posisi 12,48° [4]. Pergeseran puncak ini dapat diindikasikan sebagai transformasi grafit ke grafit oksida. GO memiliki d_{spacing} yang lebih lebar dibanding grafit sebesar 7,09Å. Hasil ini serupa dengan hasil sintesis grafit oksida yang dilakukan oleh Listyana (2016) [5].

Dari hasil XRD menunjukkan bahwa Graphene terbentuk dengan puncak pada posisi 24,28° serta memiliki FWHM yang cukup lebar dibanding GO dan grafit. Lebarinya FWHM Graphene yang terbentuk menunjukkan bahwa Graphene bersifat amorf.

Gambar 2 dan Tabel 2 menunjukkan hasil XRD pada material katalis Carbon Cloth-Graphene (CC-Graphene), CC-Graphene/Ni(15) dan CC-Graphene/Pd(15). CC/Graphene memiliki peak mirip dengan grafit pada 26,9° dan juga d_{spacing} sebesar 3,32Å namun dengan FWHM yang lebih tinggi yaitu 0,064 yang menunjukkan sifat amorf yang juga karena adanya impregnasi graphene seperti dijelaskan Ratnasari (2016)[6].

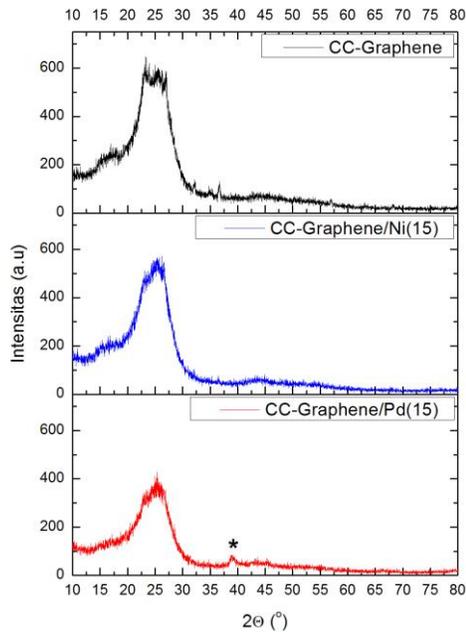
Setelah di-*sputtering* dengan Ni selama 15 menit dan di-*sputtering* dengan Pd selama 15 menit, tidak terjadi perbedaan 2 Theta atau pun d_{spacing} yang signifikan pada peak karbon. Hal tersebut menunjukkan bahwa proses *sputtering* tidak mengubah struktur kristal. Pada Ni(15) peak Ni tidak muncul hal ini disebabkan lapisan yang terbentuk merupakan *thin film* sehingga tidak terbaca di XRD. Kemudian muncul peak Pd pada 39° bidang (111) pada sampel Pd(15) menunjukkan Pd berhasil terdepositasi pada CC-graphene[6].



Gambar 1. Hasil XRD grafit, grafit oksida dan Graphene.

Tabel 1.
Perbandingan Hasil XRD, Grafit, Grafit Oksida dan *Graphene*.

Material	2θ (°)	FWHM (rad)	d _{spacing} (Å)	Intensitas
Grafit	26,44	0,0013	3,37	23408
Grafit Oksida	12,48	0,045	7,09	243
<i>Graphene</i>	24,28	0,074	3,66	108



Gambar 2. Hasil XRD *CC-Graphene*, *CC-Graphene/Ni(15)* dan *CC-Graphene/Pd(15)*.

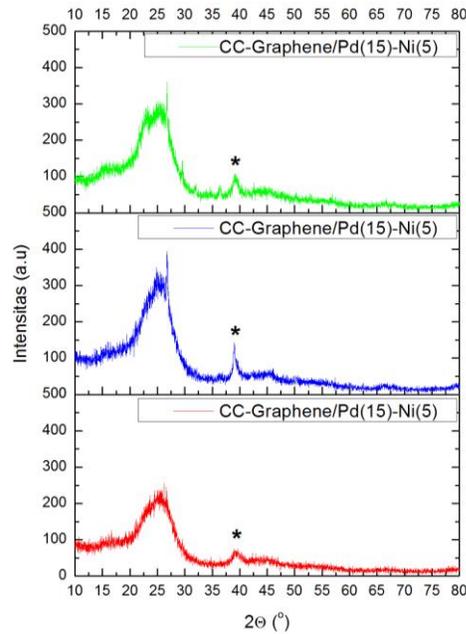
Analisis XRD pada sampel Pd(15)-Ni(5), Pd(15)-Ni(10), dan Pd(15)-Ni(15) ditunjukkan oleh Gambar 3 dan Tabel.2. Terlihat dari tabel tersebut tidak adanya perubahan signifikan dari 2 *theta* dan d_{spacing} dari peak karbon sehingga hal tersebut menunjukkan bahwa proses *sputtering* yang dilakukan tidak menyebabkan terjadinya perubahan struktur kristal dari *graphene*.

Hasil pengujian menunjukkan bahwa logam Pd berhasil terdeposisi pada *cc-graphene*. Sedangkan peak Ni tidak muncul karena proses *sputtering* dilakukan dengan menggunakan logam Nikel terlebih dahulu kemudian logam Pd sehingga terbentuk lapisan multi *thin layer* dengan posisi dari bawah ke atas *cc-graphene*, Ni, dan Pd dimana lapisan Pd menutupi Ni.

B. Hasil Pengujian SEM

Berikut merupakan hasil pengujian SEM morfologi dari grafit, grafit oksida dan *Graphene* berdasarkan hasil sintesis dengan metode Hummer yang dimodifikasi ditunjukkan pada Gambar 4 berikut. Gambar 4 (a) merupakan morfologi grafit. Hasil SEM pada grafit menunjukkan morfologi nya berupa serpihan (*flakes*) yang tersebar tidak merata. Grafit yang diamati berupa serbuk yang digunakan pada proses sintesis grafit oksida. Pada Gambar 4 (b) merupakan grafit oksida yang telah dioksidasi dari serbuk grafit. Morfologi grafit oksida berbentuk lembaran bertumpuk dan tebal yang

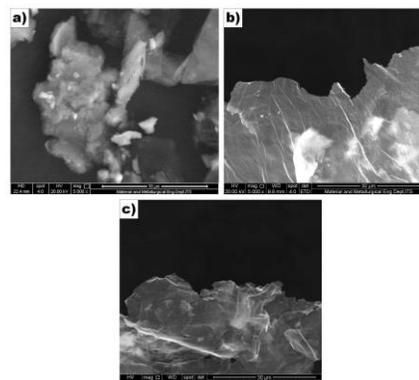
diperoleh dari hasil oksidasi dan *drying* sehingga lebih tipis dibandingkan grafit. Setelah didapatkan grafit oksida kemudian dilakukan reduksi menggunakan serbuk *Zinc*, kemudian dilakukan proses ultrasonikasi untuk memecah grafit oksida dan dilakukan proses hidrotermal sehingga terbentuk *Graphene*. Morfologi *graphene* terlihat lebih tipis dibandingkan dengan grafit maupun grafit oksida.



Gambar 3. Hasil XRD *CC-Graphene/Pd(15)-Ni(5)*, *CC-Graphene/Pd(15)-Ni(10)* dan *CC-Graphene/Pd(15)-Ni(15)*.

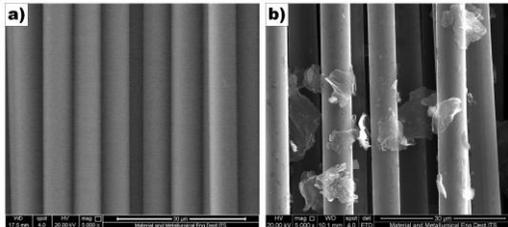
Tabel 2.
Perbandingan hasil XRD *CC-Graphene*, *CC-Graphene/Ni15*, *CC-Graphene/Pd(15)*, dan *CC-Graphene/Pd(15)-Ni*

Sampel	2θ (°)	d _{spacing} (Å)	Intensitas
<i>CC-Graphene</i>	26,9	3,32	576
<i>CC-Graphene /Ni(15)</i>	26,66	3,33	509
<i>CC-Graphene /Pd(15)</i>	26,59	3,35	356
	39	2,31	86
<i>CC-Graphene /PdNi(5)</i>	26,73	3,33	360
	39,22	2,23	85
<i>CC-Graphene /PdNi(10)</i>	26,78	3,33	355
	39	2,3	142
<i>CC-Graphene /PdNi(15)</i>	26,53	3,36	211
	39,35	2,29	70



Gambar 4. Morfologi permukaan (a) grafit, (b) grafit oksida, dan (c) *Graphene* dengan SEM perbesaran 5000x

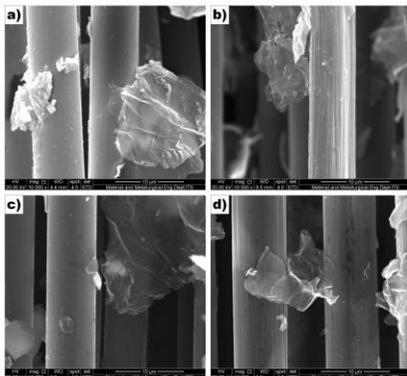
Morfologi *Carbon cloth* sebelum dan setelah diimpregnasi oleh *graphene* ditunjukkan pada Gambar 5. Gambar 5 (a) menunjukkan morfologi permukaan *carbon cloth* berupa serat-serat yang dianyam sedangkan Gambar 5 (b) menunjukkan *carbon cloth* yang telah diimpregnasi dengan *Graphene*.



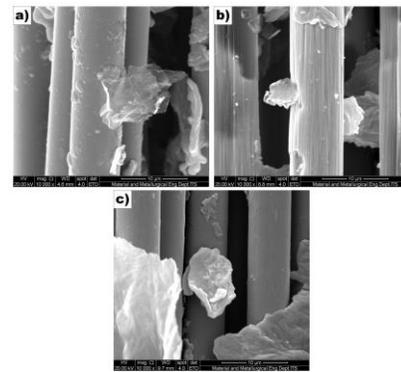
Gambar 5. Morfologi (a) *Carbon cloth* b) impregnasi *Graphene* dengan perbesaran 5.000x

Dari hasil SEM, dapat dilihat bahwa *Graphene* yang diimpregnasi tersebar pada *carbon cloth* dan menyisip ke dalam serat-serat *carbon cloth*. Hal ini dikarenakan impregnasi yang dilakukan dengan cara mengultrasonikasinya.

Untuk morfologi *Carbon cloth-graphene* yang telah dilapisi oleh Pd maupun Ni ditunjukkan pada Gambar 6. Gambar 6 menunjukkan morfologi *Carbon cloth-Graphene* yang telah disputer dengan Palladium maupun Nikel dengan variasi waktu tertentu. Pd atau Ni yang terdeposit merupakan nanopartikel yang menempel pada permukaan *Carbon-cloth/Graphene*. Dapat dikatakan demikian karena proses *RF-Sputtering* sendiri merupakan proses pelapisan yang menembakkan gas Ar pada logam Pd atau Ni sehingga atom-atom Pd atau Ni terlepas dan melapisi *Carbon-cloth/Graphene*. Jika diamati menggunakan SEM, morfologinya sulit diamati karena partikel hasil *sputter* membentuk thin film sehingga morfologinya menyerupai *CC/Graphene* pada Gambar 5. Begitu juga dengan Gambar 7 yang menunjukkan hasil SEM dari *cc-graphene* yang disputer dengan Ni kemudian Pd secara bergilir dengan waktu sputter Ni bervariasi dan Pd tetap. Jika diamati dengan lebih teliti memang pada serat *carbon cloth* dan *graphene* dari hasil SEM seperti ada lapisan yang menyelimuti yang merupakan *thin film* logam hasil *sputtering*. Hasil SEM-EDX yang ditunjukkan oleh Tabel 3 pun menunjukkan adanya kandungan lapisan logam Pd dan Ni.



Gambar 6. Morfologi *Carbon Cloth-Graphene* variasi *sputtering* (a) Pd(15) (b) Pd(10), (c) Pd(5) dan (d) Ni(15) dengan perbesaran 10000x.



Gambar 7. Morfologi *Carbon Cloth-Graphene* variasi *sputtering* (a) Pd(15)-Ni(15) (b) Pd(15)-Ni(10), dan (c) Pd(15)-Ni(5) dengan perbesaran 10000x.

Tabel 3.

Data Persen Berat Hasil Uji SEM-EDX elektrokatalis *CC-Graphene* yang Di-*sputtering* dengan Pd dan/atau Ni dengan variasi waktu 5, 10, dan 15 menit.

Sampel	Pd (%Wt)	Ni (%Wt)
CC-G	-	-
CC-G/Ni(15)	-	21,75
CC-G/Pd(5)	48,93	-
CC-G/Pd(10)	61,40	-
CC-G/Pd(15)	81,88	-
CC-G/Pd(15)-Ni(5)	76,54	01,94
CC-G/Pd(15)-Ni(10)	59,22	03,10
CC-G/Pd(15)-Ni(15)	37,83	10,61

C. Hasil Pengujian CV

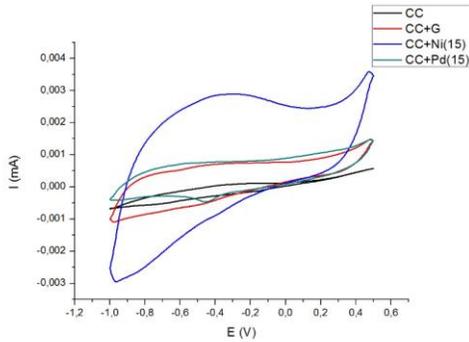
Perhitungan kapasitansi didapatkan dari hasil pengujian CV pada elektrolit KOH 1M. Pengujian dilakukan pada *Carbon Cloth* (CC), *CC-Graphene* dan *CC-Graphene* yang di-*sputter* logam Pd dan/atau Ni menggunakan elektrolit KOH 1M. Kurva hasil pengujian CV menunjukkan ada aktivitas elektrokimia pada *cathodic scan* pada *CC-Graphene* yang di-*sputter* Pd namun tidak pada CC, *CC-graphene*, dan *CC-Graphene* yang di-*sputter* Ni. Gambar 8 menjelaskan luas kurva semakin membesar dari dari CC < *CC-graphene* < *CC-graphene*/Pd(15) < *CC-graphene*/Ni(15). Hal tersebut mengindikasikan semakin baiknya sifat kapasitor dari material tersebut. Hal tersebut dibuktikan dengan hasil perhitungan kapasitansi pada Tabel 4.

Gambar 9 menjelaskan kurva hasil uji CV pada sampel *CC-graphene* yang di-*sputter* logam Pd dengan variasi waktu *sputter* 5 menit, 10 menit, dan 15 menit. Pada ketiga kurva tersebut menunjukkan adanya peak reduksi pada potensial -0,3 sampai -0,6V. Seperti yang disebutkan oleh Kiyani (2015) [7] hal tersebut menunjukkan adanya reaksi reduksi Pd (II) oksida yang terbentuk selama *anodic scan* akibat teradsorpsinya OH⁻ dipermukaan Pd.

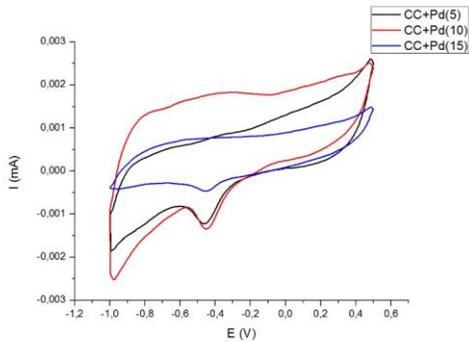
Terjadi penurunan luasan pada Pd(15) dimungkinkan karena adanya penumpukan Pd seperti yang disampaikan oleh Xi (2013) [8]. Hal tersebut juga dikuatkan oleh hasil uji SEM-EDX dimana pada sampel Pd(15) memiliki kandungan Pd sebesar 81,88%Wt jauh melebihi kandungan carbonnya sebagai tempat Pd terdepositasi. Sedangkan pada Pd(5) nilainya lebih kecil dari Pd10 karena memang persentase Pd dalam sampelnya pun lebih sedikit.

Gambar 10 menunjukkan kurva hasil uji CV untuk sampel *CC-graphene* yang di-*sputter* dengan nikel kemudian dengan Pd dimana waktu *sputtering* nikel bervariasi 5 menit, 10 menit dan 15 menit sedangkan Pd konstan 15 menit. Dari hasil tersebut diperoleh luas kurva terbesar ke kecil terdapat pada Pd(15)-Ni(10) > Pd(15)-Ni(5) > Pd(15)-Ni(15) sedangkan nilai kapasitansi terbesar ke kecil Pd(15)-Ni(10) > Pd(15)-Ni(15) > Pd(15)-Ni(5).

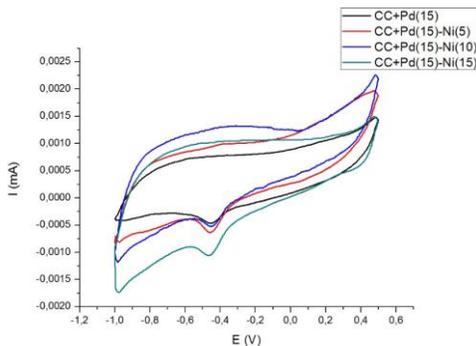
Luasan kurva optimal terdapat pada sampel Pd(15)-Ni(10), sedangkan pada Pd(15)-Ni(15) terjadi penurunan luas kurva hal ini dimungkinkan karena tertutupnya luas permukaan karbon oleh Pd dan Ni yang banyak. Hal ini juga yang menyebabkan terjadinya penurunan nilai kapasitansi pada Pd(15)-Ni(15).



Gambar 8. Kurva hasil pengujian CV pada *Carbon Cloth* (CC), *CC-Graphene* CC-*Graphene*/Ni(15), dan *CC-Graphene*/Pd(15) dalam elektrolit KOH 1M.



Gambar 9. Kurva hasil pengujian CV pada *CC-Graphene*/Pd(5), *CC-Graphene*/Pd(10), dan *CC-Graphene*/Pd(15) dalam elektrolit KOH 1M.



Gambar 10. Kurva hasil pengujian CV pada *CC-Graphene*/Pd(15), *CC-Graphene*/Pd(15)-Ni(5), dan *CC-Graphene*/Pd(15)-Ni(10) dan *CC-Graphene*/Pd(15)-Ni(15) dalam elektrolit KOH 1M.

Luas permukaan aktif/*Electrochemical Active Surface Area* (ECSA) merupakan salah satu hal penting dalam menentukan aktivitas elektrokatalitik pada material katalis. Nilai ECSA menunjukkan banyaknya luas permukaan material yang aktif bereaksi dengan elektrolit dalam hal ini KOH 1M. Luas permukaan yang dihitung adalah luasan kurva diatas peak reduksi Pd (II) oksida seperti yang dijelaskan Kiyani (2015). Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 4.

Nilai ECSA terbesar didapatkan dari material Pd(10) dibandingkan dengan Pd(5) dan Pd(15). Seperti yang telah dibahas sebelumnya hal ini disebabkan pada Pd(15) jumlah Pd yang terlalu banyak akan bertumpuk menutupi luas permukaan *grapene* sedangkan pada Pd(5) jumlah Pd lebih sedikit dibandingkan dengan Pd(10).

Penambahan Ni meningkatkan luas permukaan Pd(15) karena Ni dapat membantu Pd dalam proses pembentukan Pd(II) oksida sehingga jumlah Pd (II) oksida yang direduksi menjadi lebih banyak, namun jumlah Ni yang terlalu banyak akan menurunkan luas permukaan aktif. Hal ini disebabkan karena menurut Hsieh (2009) OH⁻ akan cenderung berikatan dengan logam pendukung dari material katalis Pt ataupun Pd dan juga karena menurut Xi (2013) bahwa hidrogenisasi air oleh Ni menjadi Ni-OH_{ads} sebenarnya membutuhkan energi aktivasi yang cukup besar namun dengan keberadaan Ni energi tersebut turun sehingga Ni dapat bereaksi lebih cepat dan membantu pembentukan Pd(II) oksida. Namun apabila Ni terlalu banyak maka pembentukan Pd-OH(ads) justru akan terhambat karena kesetimbangan reaksi akan bergeser ke arah raktan.

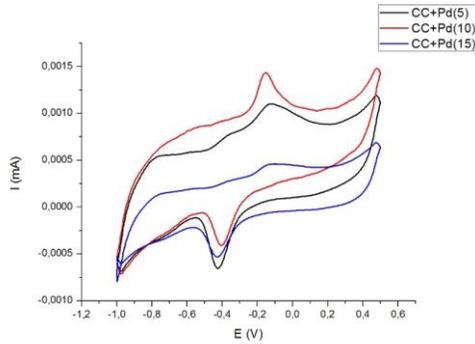
Gambar 11 menjelaskan kurva hasil Uji CV sampel dengan variasi waktu *sputtering* Pd 15, 10 dan 5 menit dalam elektrolit KOH + Metanol 1M. Peak oksidasi terlihat pada potensial -0,3 sampai 0,1V sesuai dengan hasil penelitian Xi (2013).

Pola kurva yang dihasilkan berbeda dengan pola kurva hasil pengujian dengan elektrolit KOH 1M. Terdapat peak pada *cathodic scan* (I_f) yang merupakan hasil oksidasi methanol oleh Pd yang dapat dituliskan seperti reaksi kimia menurut Yu (2010) [9]. Reaksi tersebut seringkali tidak tuntas sehingga umu diketahui adanya rasio I_f/I_b yang menunjukkan ketuntasan reaksi.

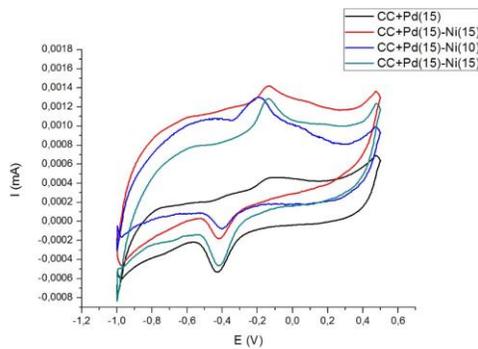
Hasil Uji CV sampel dengan variasi waktu *sputtering* Pd 15, 10 dan 5 menit. Rasio I_f/I_b tertinggi berturut-turut Pd(10) (23,51), kemudian Pd(5) (9,71), lalu Pd(15) (2,11) dan densitas arus dari ang tertinggi Pd(10) (4,8 mA/g), kemudian Pd(5) (3,67 mA/g), dan Pd(15) (1,44 mA/g). Urutan tersebut menunjukkan semakin baik kinerja dari katalis dan juga arus yang dihasilkannya.

Gambar 12 menjelaskan kurva hasil uji CV pada sampel dengan waktu *sputter* Pd 15 menit dan variasi waktu *sputter* Ni 5, 10, dan 15 menit. Rasio I_f/I_b tertinggi berturut-turut Pd(15)-Ni(5) (47,26), kemudian Pd(15)-Ni(10) (15,22), lalu Pd(15)-Ni(15) (9,25), sedangkan densitas arusnya pun menunjukkan hal serupa dimana densitas tertinggi terdapat pada Pd(15)-Ni(5) (4,18mA/g), kemudian Pd(15)-Ni(10) (3,25 mA/g) dan Pd(15)-Ni(15) (3,07mA/g). Semakin tinggi rasio I_f/I_b dan nilai densitas arus artinya semakin baik katalis tersebut mengoksidasi metanol dan tahan terhadap keberadaan CO dipermukaan.

Penambahan Ni seperti yang dijelaskan pada penelitian Xi (2013), membantu Pd dalam mengkatalis metanol dimana Pd bertanggung jawab utama mengkatalis metanol membentuk Pd-CO_{ads} sedangkan Ni akan mengkatalis air membentuk Ni-OH_{ads}. Tanpa adanya Pd, Ni-OH_{ads} dari katalisis air akan terbentuk pada potensial yang tinggi, terlebih ukuran nano material juga menyebabkan atom Ni dan Pd bekerja lebih sinergi sehingga luar permukaan dan peak oksidasi nya meningkat.



Gambar 11. Kurva hasil pengujian CV elektrolit KOH+Metanol 1M pada CC-Graphene/Pd(5), CC-Graphene/Pd(10), dan CC-Graphene/Pd(15).



Gambar 12. Kurva hasil pengujian CV elektrolit KOH+Metanol 1M pada CC-Graphene/Pd(15), CC-Graphene/Pd(15)-Ni(5), CC-Graphene/Pd(15)-Ni(10), dan CC-Graphene/Pd(15)-Ni(5).

menit. Hal ini dikarenakan hasil evaluasi unjuk kerja elektrokatalis menggunakan pengujian CV pada dua larutan yakni KOH 1M dan KOH+Metanol 1M. Pada uji elektrolit KOH 1 M didapatkan nilai kapasitansi terbaik pada Pd(10) yaitu 32,86 F/g dan terjadi peningkatan terbaik pada Pd(15) dengan tambahan Ni sputtering 10 menit yaitu sebesar 8,21 F/g. Sedangkan pada ECSA diperoleh nilai terbaik pada Pd(10) yaitu 0,747 m²/g dan terjadi peningkatan terbaik pada Pd(15) dengan tambahan Ni sputtering 5 menit sebesar 0,136 m²/g. Sedangkan nilai If/Ib terbaik adalah sampel Pd(15)-Ni(5) yaitu sebesar 47,26 dengan densitas arus sebesar 4,18 mA/g.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Serov, A., & Kwak, C. 2009. "Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application". **Applied Catalysis B: Environmental**, 90(3), 313-320.
- [2] Sharma, S., & Pollet, B. G. 2012. "Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—a review". **Journal of Power Sources**, 208, 96-119.
- [3] 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.
- [4] Hsieh, C. T., & Lin, J. Y. 2009. "Fabrication of bimetallic Pt–M (M= Fe, Co, and Ni) nanoparticle/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cells". **Journal of Power Sources**, 188(2), 347-352.
- [5] Listyana L., Susanti, D., Fajarin R., & Kurniawan F. 2016. Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal pada Sintesa Material Graphene terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). **Jurnal Teknik ITS**.
- [6] Ratnasari, D. D, Susanti, D, & Ardhyanta H. 2016. "Pengaruh Material Graphene Oksida/X dan Graphene/X (X=Au, Pd Dan Pdau) sebagai Elektrokatalis terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cell(DMFC)". **Jurnal Teknik ITS**.
- [6] Helmersson, U., Lattemann, M., Bohlmark, J., Ehiasarian, A. P., & Gudmundsson, J. T. 2006. "Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications". **Thin Solid Films**, 513(1), 1-24.
- [7] Kiyani , R., Rowshanzamir, S., & Parnian, M. 2015. "Multi-walled carbon nanotubes supported palladium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic activity towards methanol electro oxidation in alkaline media". **Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell**, 2, 67-74.
- [8] Xi, P., Cao, Y., Yang, F., Ma, C., Chen, F., Yu, S., ... & Zhang, X. 2013. "Facile synthesis of Pd-based bimetallic nanocrystals and their application as catalysts for methanol oxidation reaction". **Nanoscale**, 5(13), 6124-6130.
- [9] Hao Yu, E., Krewer, U., & Scott, K. 2010. "Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells". **Energies**, 3(8), 1499-1528.

Tabel 4. Hasil Pengujian CV

Sampel Uji	Kapasitansi Spesifik (F/g)	ECSA (m ² /g)	If/Ib	Densitas Arus (mA/g)
CC-Graphene	17,24	-	-	-
CC-G/Ni(15)	47,45	-	-	-
CC+Pd(5)	21,16	0,731	9,71	3,67
CC+Pd(10)	32,86	0,747	23,51	4,80
CC+Pd(15)	18,95	0,235	2,11	1,44
CC+Pd(15)-Ni(5)	23,30	0,371	47,26	4,18
CC+Pd(15)-Ni(10)	27,16	0,293	15,22	3,25
CC+Pd(15)-Ni(15)	25,92	0,286	9,25	3,07

IV. KESIMPULAN

Material elektrokatalis berbahan Pd-Ni/Graphene berhasil dibuat dengan metode RF Sputtering berdasarkan hasil karakterisasi XRD dan SEM-EDX. Metode RF Sputtering tidak menyebabkan perubahan kristal pada graphene. Performa terbaik ditunjukkan oleh variasi waktu sputtering Pd 10 menit dan variasi sputtering Pd 15 menit ditambah dengan Ni 5