

PERBANDINGAN KARAKTERISTIK SEL SUPERKAPASITOR BERBAHAN KOMPOSIT GO/TiO₂ YANG DIBUAT MELALUI PROSES TERMAL DENGAN DAN TANPA AUTOCLAVE

SAAJIDAH FATHINAL HAQ¹, NUR KHANIFAH¹, FITRILAWATI¹, I MADE JONI^{1,2},
NORMAN SYAKIR^{1*}

¹Departemen Fisika FMIPA, Universitas Padjadjaran
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat

² Functional Nano Powder University Center of Excellent, Universitas Padjadjaran

*email : n.sjakir@phys.unpad.ac.id

Abstrak. Komposit rGO/TiO₂ dibuat dengan metode termal menggunakan autoclave dan tanpa autoclave. Komposit rGO/TiO₂ tanpa autoclave dibuat dari dispersi GO dan dispersi TiO₂ dengan rasio massa 3:2 melalui pemanasan pada 50 °C selama 5 jam, sedangkan komposit rGO/TiO₂ dengan autoclave dibuat dari dispersi GO dan dispersi TiO₂ dengan rasio massa 3:2 melalui pemanasan pada 120 °C selama 24 jam. Untuk elektroda superkapasitor lapisan komposit rGO/TiO₂ dibuat pada pelat nickel (Ni) dengan menggunakan teknik UV Oven spraying. Model superkapasitor yang dibuat berbentuk sel simetris terdiri dari sepasang lapisan komposit rGO/TiO₂ pada pelat Ni sebagai elektroda dan larutan 1M KOH sebagai elektrolit. Superkapasitor yang menggunakan elektroda komposit rGO/TiO₂ yang dibuat menggunakan autoclaves memiliki performa lebih tinggi dibanding superkapasitor yang menggunakan elektroda komposit rGO/TiO₂ tanpa autoclaves, dengan nilai kapasitansi spesifik, energi spesifik, dan daya spesifik masing-masing adalah 8,21 F/g, 1,14 Wh/kg, dan 164,1 Watt/kg. Performa superkapasitor komposit rGO/TiO₂ tersebut lebih tinggi dibandingkan dengan superkapasitor yang menggunakan elektroda GO dan TiO₂ murni.

Kata kunci: Autoclaves, komposit rGO/TiO₂, superkapsitor, UV-Oven spraying

Abstract. The rGO/TiO₂ composites were prepared by thermal method using an autoclave and without an autoclave. The rGO/TiO₂ composite without an autoclave was prepared from GO dispersion and TiO₂ dispersion with a mass ratio of 3:2 through heating at 50 °C for 5 hours, while the rGO/TiO₂ composite with an autoclave was prepared from GO dispersion and TiO₂ dispersion with a mass ratio of 3:2 through heating at 120 °C for 24 hours. As supercapacitor electrodes, the rGO/TiO₂ composite layer was deposited on nickel plates (Ni) using the UV Oven spraying technique. The configuration of supercapacitor model was a symmetrical cell that consists of a pair of rGO/TiO₂ composite layers on the Ni plate as electrodes and a 1M KOH solution as an electrolyte. The supercapacitor with the electrodes of rGO/TiO₂ composite made using autoclaves has higher performance compared to the supercapacitor with the electrodes of rGO/TiO₂ composite without autoclave, with the specific capacitance values, specific energy, and specific power of 8.21 F/g, 1.14 Wh/kg, and 164.1 Watt/kg. The performance of the rGO/TiO₂ composite supercapacitors are higher than that of supercapacitors using pure GO and TiO₂ as electrodes.

Keywords: Autoclaves, rGO/TiO₂ composite, supercapacitor, UV-Oven spraying

1. Pendahuluan

Seiring dengan pertumbuhan kebutuhan energi maka diperlukan piranti penyimpanan energi yang memiliki kapasitas besar. Sudah banyak upaya yang dilakukan untuk mengembangkan dan menyempurnakan media penyimpan energi, salah satunya adalah pengembangan superkapasitor. Superkapasitor sangat menarik dalam teknologi penyimpanan energi listrik karena memiliki kerapatan energi yang lebih tinggi dibandingkan kapasitor konvensional dan kerapatan daya yang lebih tinggi dibandingkan baterai. Selain itu, superkapasitor memiliki kelebihan lain yaitu tingkat pengisian yang cepat dan umur siklus pengisian yang panjang [1].

Ada dua kelompok superkapasitor yang banyak diteliti yaitu *electrochemical double layer capacitors* (EDLC) dan pseudokapasitor [2]. Superkapasitor EDLC menggunakan bahan elektroaktif berbasis karbon alotropseperti karbon aktif, karbon *nanotube*, *graphene*, dan lain-lain. Mekanisme penyimpanan energi EDLC melalui akumulasi muatan pada antarmuka elektroda-elektrolit sehingga menghasilkan stabilitas jangka panjang dan pengisian daya yang cepat. Namun superkapasitor jenis ini memiliki kekurangan yaitu kepadatan energi yang rendah dan aksesibilitas ionik yang terbatas [1, 3, 4]. Di lain pihak, pseudokapasitor yang menggunakan bahan elektroaktif berbasis oksida logam dan mekanisme penyimpanan muatan melalui reaksi redoks pada permukaan elektroda, memiliki kapasitas spesifik yang tinggi, dan kepadatan energi yang tinggi [5]. Menimbang kelebihan dan kekurangan dari superkapasitor EDLC dan pseudocapacitor, banyak dilakukan upaya dengan menggabungkan superkapasitor EDLC dan pseudokapasitor untuk menghasilkan superkapasitor hibrida [6].

Graphene adalah lembaran karbon 2D hibridisasi sp² yang sangat potensial dijadikan sebagai elektroda superkapasitor jenis EDLC. Beberapa keunggulan bahan *graphene* antara lain adalah konduktivitas listrik tinggi dan luas permukaan tinggi (>2500 m²g⁻¹) [3]. Sementara itu, titanium dioksida (TiO₂) merupakan bahan oksida logam yang banyak dipelajari untuk pseudo-superkapasitor karena memiliki keunggulan seperti biaya rendah, stabil secara kimia, bahan bakunya berlimpah, luas permukaan yang tinggi, namun memiliki kapasitas teoritis yang lebih rendah dan resistivitasnya yang tinggi [4, 5]. Oleh karena itu, penggunaan komposit rGO/TiO₂ sebagai elektroda superkapasitor hibrida diharapkan dapat meningkatkan kinerja superkapasitor.

Pada penelitian Xiang dkk, dilaporkan bahwa elektroda superkapasitor komposit rGO/TiO₂ yang dibuat dengan teknik deposisi *doctor blade* memiliki kinerja yang baik dengan nilai kapasitansi spesifik 60 F/g, daya spesifik sebesar 90 W/kg dan energi spesifik sebesar 8 Wh/kg [2]. Pada penelitian Khanifah dkk, telah berhasil dibuat lapisan rGO menggunakan teknik *UV-oven spraying*, dimana ketebalan lapisan dapat dikontrol melalui pengaturan dengan jumlah pengulangan lapisan [7]. Teknik ini juga dapat menghasilkan lapisan film rGO berkualitas baik langsung dari dispersi GO.

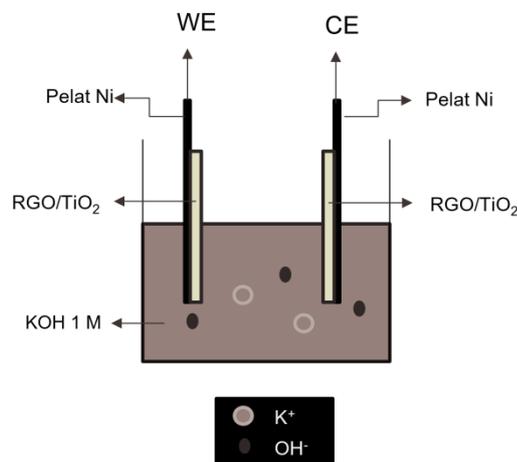
Pada makalah ini dilaporkan karakteristik superkapasitor yang menggunakan elektroda dari lapisan komposit rGO/TiO₂ dengan rasio massa 3:2 yang dibuat dengan dan tanpa *autoclave*. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh dari perbedaan metode preparasi komposit rGO/TiO₂ terhadap kinerja elektroda superkapasitor.

2. Metode Penelitian

Dispersi komposit rGO/TiO₂ disiapkan dengan menggunakan metode termal dengan dan tanpa *autoclaves*. Metode termal tanpa *autoclaves* dilakukan dengan mencampurkan 0,5 mg/ml. dispersi GO komersial (Graphenea SA ES a75022608) dan 0,5 mg/ml dispersi TiO₂ komersial (P25, ACS material, CAS No. **13463-67-7**) dengan perbandingan rasio massa GO:TiO₂ 3:2. Kemudian campuran tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* (IKA C-MAG HS 7) pada suhu 50°C selama 5 jam. Terakhir dilakukan sonikasi selama 30 menit menggunakan *ultrasonic bath* (Branson 1800) agar dapat tercampur secara merata.

Sementara itu, pembuatan komposit rGO/TiO₂ menggunakan *autoclaves* dilakukan dengan mencampurkan dispersi GO konsentrasi 1,5 mg/ml sebanyak 18 mL dengan 33,3 ml etanol dan 48,7 ml *mili-Q water*. Kemudian 18 mg serbuk TiO₂ (P25) ditambahkan sehingga rasio massa GO dan TiO₂ menjadi 3:2. Campuran tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam dengan kecepatan 250 rpm untuk mendapatkan suspensi yang lebih homogen. Kemudian campuran dipindahkan ke dalam *autoclaves* dan dipanaskan menggunakan *furnace* (Yamada Denki CO., LTD) pada suhu 120°C selama 24 jam dengan kenaikan suhu 5°C/menit. Setelah itu, produk komposit dikeringkan diatas hotplate dengan suhu 50°C selama 2 jam dan dilanjutkan penggerusan serbuk kering komposit rGO/TiO₂. Selanjutnya dilakukan pembuatan dispersi komposit rGO/TiO₂ konsentrasi 0,5 mg/ml yaitu dengan mencampurkan serbuk komposit rGO/TiO₂ dengan *mili-Q water*.

Elektroda komposit rGO/TiO₂ dibuat dengan melapiskan dispersi komposit rGO/TiO₂ dari kedua metode yang telah dilakukan pada pelat nikel menggunakan teknik *UV-Oven Spraying*. Pada teknik ini, pelapisan film tipis dilakukan dengan metode *spray coating* sambil memberikan iradiasi UV (HPL-n Mercury Lamp 125 Watt) intensitas 130 mJ/cm²menit. Pelapisan dilakukan dengan penyemprotan berulang secara manual menggunakan *micro airbrush* (Mollar) sebanyak 80x, dimana pada tiap pengulangan penyemprotan diberikan interval waktu 10 menit. Iridiasi UV terus diberikan selaca proses penyemprotan berlangsung. Adapun tekanan kompresor (Krisbow) yang dilakukan adalah 45 psi.



Gambar 1. Skema model sel superkapsitor simetris elektroda komposit rGO/TiO₂ dan elektrolit 1M KOH

Model superkapasitor yang dibuat adalah model simetris dengan lapisan film tipis komposit rGO/TiO₂ pada plat nikel sebagai elektroda dan larutan 1 M KOH dengan volume 14 ml sebagai elektrolit seperti diperlihatkan pada Gambar 1. Jarak antar elektroda yaitu 5 mm dan tinggi yang tercelup dari masing-masing elektroda adalah 15 mm. Karakteristik model superkapasitor diukur melalui pengukuran *Cyclic Voltammetry* (CV) menggunakan *MIT BST8-Stat*. Pengukuran dilakukan pada rentang tegangan $-0,5$ V sampai $0,5$ V dengan variasi *scanrate* dari 10 mV/s sampai dengan 100 mV/s. Sebagai pembanding dibuat juga model superkapasitor yang menggunakan GO, dan rGO. Kode sampel yang digunakan pada elektroda komposit rGO/TiO₂ yang disiapkan tanpa *autoclaves* dan dengan *autoclaves* masing-masing adalah rGO/TiO₂ (T) dan rGO/TiO₂ (H).

Nilai kapasitansi spesifik, daya spesifik, dan energi spesifik ditentukan menggunakan kurva histerisis yang dihasilkan dari pengukuran CV menggunakan persamaan (1), (2), (3), dan (4). Pada persamaan tersebut P adalah daya, i adalah arus, V adalah tegangan, ΔV adalah rentang potensial pemindaian (V), dan m adalah massa bahan aktif (kg). P_{sp} adalah daya spesifik (W/kg), C_{sp} adalah kapasitansi spesifik (F/g), dan E_{sp} adalah energi spesifik (Wh/kg).

$$P = \left(\int_{V_i}^{V_f} i dV - \int_{V_f}^{V_i} i dV \right) \quad (1)$$

$$P_{sp} = \frac{P}{m} \quad (2)$$

$$C_{sp} = \frac{P}{2m} \Delta V s \quad (3)$$

$$E_{sp} = \frac{1}{2} C_{sp} \Delta V^2 \quad (4)$$

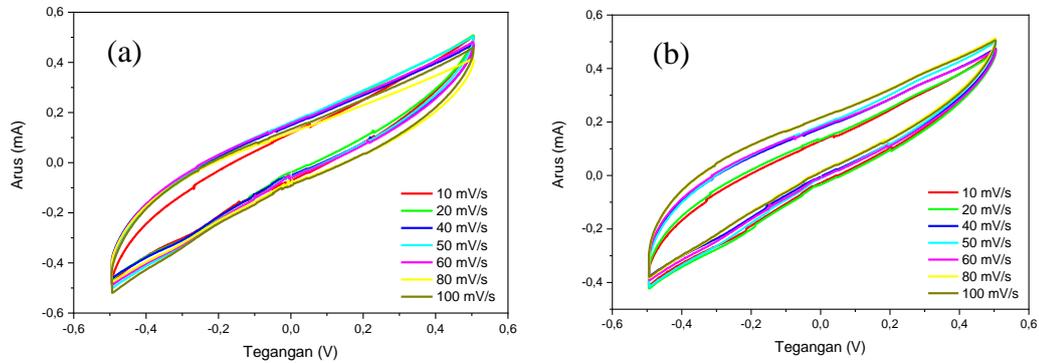
3. Hasil dan Pembahasan

Hasil pengukuran CV berupa kurva respon arus terhadap siklus tegangan yang diberikan ketika tegangan dinaikkan dari $-0,5$ V hingga $0,5$ dan diturunkan kembali ke tegangan $-0,5$ V. Adanya histerisis pada kurva tersebut mengindikasikan bahwa terjadi mekanisme penyimpanan muatan akibat akumulasi muatan pada permukaan elektroda dan elektrolit.

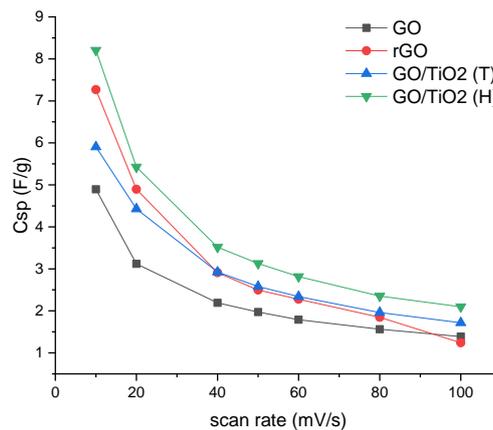
Gambar 2 menunjukkan kurva histerisis komposit rGO/TiO₂ (T) (a) dan rGO/TiO₂ (H). Tampak bahwa *scan rate* memengaruhi luas area kurva histerisis CV yang dihasilkan. Yaitu, semakin besar *scan rate*, maka semakin besar luas histerisis CV. Penggunaan *scan rate* yang tinggi, akan memberikan pengaruh terhadap kecepatan *transport* dan separasi ion.

Nilai kapasitas spesifik (C_{sp}) pada seluruh sampel dihitung menggunakan persamaan 3, dimana Gambar 3 menunjukkan hubungan C_{sp} terhadap *scan rate* pada sampel GO, rGO, rGO/TiO₂ (T), dan rGO/TiO₂ (H). Terlihat bahwa C_{sp} pada setiap sampel menurun seiring dengan kenaikan *scanrate*. Hal tersebut mengindikasikan bahwa ketika *scanrate* diperbesar, maka waktu pencuplikan data

pada CV akan semakin cepat, sehingga akumulasi ion-ion elektrolit yang melekat pada permukaan elektroda menjadi lebih sedikit, dan menghasilkan C_{sp} kecil. Begitu pun sebaliknya, ketika *scanrate* diperkecil, maka waktu pencuplikan data pada CV semakin melambat, sehingga akumulasi ion-ion yang melekat pada permukaan elektroda menjadi lebih banyak.



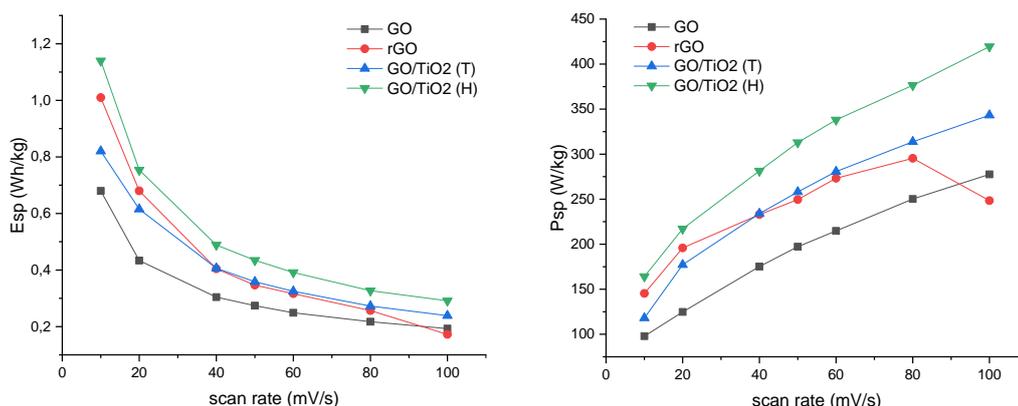
Gambar 2. Kurva Cyclic Voltammetry untuk sampel (a) komposit rGO/TiO₂ (T) (b) komposit rGO/TiO₂ (H)



Gambar 3. Perbandingan Kapasitansi Spesifik terhadap perubahan scan rate pada sampel GO, rGO, rGO/TiO₂ (T), dan rGO/TiO₂ (H)

Analisis C_{sp} maksimum ditinjau pada *scanrate* terkecil, yaitu 10 mV/s. Terlihat bahwa elektroda komposit rGO/TiO₂ pada kedua metode pembuatan memiliki letak kurva lebih tinggi daripada GO. Adapun rGO/TiO₂ (H) memiliki letak kurva lebih tinggi daripada sampel rGO dan rGO/TiO₂ (T). Hal tersebut menunjukkan bahwa sampel rGO/TiO₂ (H) memiliki kinerja kapasitif tinggi sehingga menghasilkan C_{sp} tertinggi daripada seluruh sampel.

Hubungan energi spesifik (E_{sp}) yang dihitung menggunakan Persamaan (2) terhadap *scan rate* ditunjukkan pada Gambar 4(a). Nilai E_{sp} semakin menurun seiring dengan kenaikan *scan rate*, dimana sampel rGO/TiO₂ (H) memiliki letak kurva tertinggi daripada seluruh sampel. Analisis E_{sp} maksimum juga ditinjau pada *scanrate* 10 mV/s, yang berarti sampel rGO/TiO₂ (H) juga memiliki nilai E_{sp} terbesar.



Gambar 4. Perbandingan (a) Energi Spesifik (b) Daya spesifik terhadap perubahan scanrate pada sampel GO,rGO, komposit GO/TiO₂ (T) dan komposit GO/TiO₂ (H)

Berdasarkan *Ragone Plot* superkapasitor, daya spesifik (Psp) memiliki hubungan berbanding terbalik dengan energi spesifik. Karena daya merupakan energi per satuan waktu. Hal ini berkorelasi dengan nilai *scan rate* yang diberikan pada saat pengukuran CV. Apabila *scan rate* diperbesar, misalkan pada 100 mV/s maka respon arus yang muncul pada karakteristik CV juga semakin besar, sehingga waktu yang dibutuhkan untuk menyelesaikan satu siklus menjadi lebih singkat yang mengindikasikan bahwa energi tersimpan kecil, daya yang tersimpan besar, begitupun sebaliknya. Adapun hubungan Psp terhadap *scan rate* ditunjukkan pada Gambar 4(b), terlihat Psp meningkat seiring dengan peningkatan *scan rate*. Analisis Psp maksimum ditinjau pada *scan rate* 100 mV/s dan terlihat bahwa sampel rGO/TiO₂ (H) memiliki letak kurva tertinggi daripada seluruh sampel yang berarti memiliki nilai Psp tertinggi.

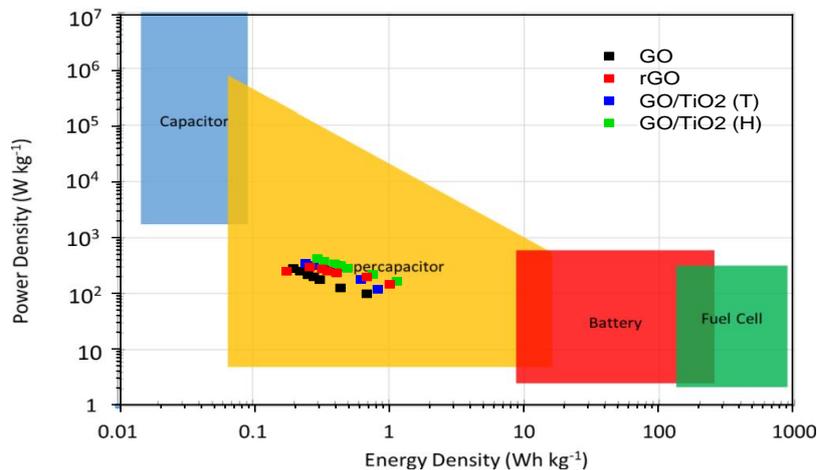
Tabel 1. Perbandingan kapasitansi spesifik, daya spesifik, dan energi spesifik pada sampel GO, rGO, komposit GO/TiO₂ (T) dan komposit GO/TiO₂ (H)

No.	Parameter	Ni GO	Ni rGO	Ni GO/TiO ₂ (T)	Ni GO/TiO ₂ (H)
1	Kapasitansi Spesifik (F/g)	4,89	7,27	5,9	8,21
2	Energi Spesifik (Wh/kg)	0,68	1,01	0,82	1,14
3	Daya Spesifik (W/kg)	97,89	145,4	118,1	164,14

Nilai kapasitansi spesifik, energi spesifik, dan daya spesifik maksimum model sel superkapasitor pada seluruh sampel ditunjukkan pada Tabel 1. Dari parameter Csp, Esp dan Psp yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa kinerja sel superkapasitor dengan elektroda rGO/TiO₂ (H) lebih baik jika dibandingkan dengan model sel simetris elektroda rGO/TiO₂ (T). Dengan kata lain, performa superkapasitor elektroda rGO/TiO₂ (H) yang dihasilkan lebih tinggi daripada elektroda rGO/TiO₂ (T).

Gambar 5 menunjukkan bahwa seluruh sampel telah berada pada daerah superkapasitor yang berarti memiliki karakteristik superkapasitor. Sehingga dapat dikatakan bahwa sampel rGO/TiO₂ (T) dan rGO/TiO₂ (H) yang dideposisi diatas pelat Ni menggunakan teknik *UV-Oven spraying* dapat digunakan sebagai elektroda

superkapasitor. Selain itu, terlihat bahwa elektroda rGO/TiO₂ (H) memiliki letak titik tertinggi diantara seluruh sampel, sementara elektroda rGO/TiO₂ (T) cenderung berhimpit dengan rGO namun masih lebih tinggi daripada elektroda GO. Hal tersebut menunjukkan bahwa penggabungan rGO dan TiO₂ dengan metode termal menggunakan *autoclaves* berhasil meningkatkan performa superkapasitor daripada elektroda GO dan rGO murni. Adapun penggabungan bahan rGO dan TiO₂ dengan metode termal tanpa menggunakan *autoclaves* berhasil meningkatkan performa superkapasitor elektroda GO murni, namun belum dapat meningkatkan performa elektroda dari rGO murni. Jika dibandingkan dengan penelitian Xiang dkk, 20212 [2] dengan nilai kapasitansi spesifik sebesar 60 F/g, preparasi bahan yang dilakukan penelitian ini dengan menggunakan *autoclaves* memiliki nilai yang cenderung lebih kecil yaitu 8,21 F/g. Hal tersebut dapat terjadi karena beberapa faktor, seperti penggunaan elektrolit yang berbeda, dan perbandingan rasio massa rGO dan TiO₂. Karena untuk meningkatkan performa superkapasitor tidak cukup menggunakan bahan komposit rGO/TiO₂ saja, tetapi hal lainnya seperti elektrolit dan rasio perbandingan yang harus dipertimbangkan.



Gambar 5. Perbandingan nilai Esp dan Psp hasil pengukuran CV terhadap karakteristik superkapasitor pada Ragone Plot

Dari hasil tersebut didapatkan, bahwa dengan mengkompositkan rGO dan TiO₂ dengan menggunakan *autoclaves* adalah metode yang lebih baik karena dapat meningkatkan performa superkapasitor jika dibandingkan dengan GO dan rGO murni.

4. Kesimpulan

Model sel superkapasitor dengan menggunakan elektroda komposit GO/TiO₂ (T) dan GO/TiO₂ (H) telah berhasil dibuat dan karakteristik dari kedua model superkapasitor tersebut memenuhi kriteria superkapasitor. Model superkapasitor yang menggunakan komposit GO/TiO₂ (T) menghasilkan nilai $C_{sp}= 5,9$ F/g, $P_{sp}= 118,10$ W/kg, $E_{sp}= 0,82$ Wh/kg. Sedangkan model superkapasitor yang menggunakan komposit GO/TiO₂ (H) menghasilkan nilai $C_{sp}= 8,27$ F/g, $P_{sp}= 164,14$ W/kg, $E_{sp}= 1,14$ Wh/kg. Model superkasitor yang menggunakan elektroda

dari bahan komposit yang dibuat dengan *autoclave* memiliki performa yang lebih tinggi dibandingkan dengan yang menggunakan elektroda dari komposit yang dibuat tanpa *autoclave*.

Ucapan Terima Kasih

Sebagian dari penelitian ini didanai oleh Proyek Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT) nomor kontak 1207/UN6.3.1/PT.00/2021 tanggal 9 Maret 2021 dan proyek Academic Leadership Grant (ALG) nomor kontak 1959/UN6.3.1/PT.00/2021 tanggal 22 April 2021

Daftar Pustaka

1. M. Zuleta, P. Björnbohm, and A. Lundblad, "Effects of Pore Surface Oxidation on Electrochemical and Mass-Transport Properties of Nanoporous Carbon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 2 (2005), p. A27.
2. C. Xiang, M. Li, M. Zhi, A. Manivannan, and N. Wu, "Reduced graphene oxide/titanium dioxide composites for supercapacitor electrodes: shape and coupling effects," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 36 (2012), pp. 19161–19167.
3. B. Xu *et al.*, "What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 8 (2011), pp. 2826–2830.
4. A. K. Mishra and S. Ramaprabhu, "Magnetite decorated multiwalled carbon nanotube based supercapacitor for arsenic removal and desalination of seawater," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 6 (2010), pp. 2583–2590.
5. W. Wang *et al.*, "Hydrous Ruthenium Oxide Nanoparticles Anchored to Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Foam for Supercapacitors," *Scientific Reports 2014 4:1*, vol. 4, no. 1 (2014), pp. 1–9.
6. A. V. Fulari, M V Ramana Reddy, S T Jadhav, G S Ghodake, D Y Kim, and G M Lohar, "TiO₂/reduced graphene oxide composite based nano-petals for supercapacitor application: effect of substrate," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 13 (2018), pp 10814–10824.
7. N. Khanifah, D. U. Dzujah, V. Marcelina, R. Hidayat, Fitrilawati, and N. Syakir, "Optical characteristics of multilayer reduced graphene oxides films fabricated using uv oven spraying technique with various interval irradiation time," *Materials Science Forum*, vol. 1028 MSF (2021), pp. 279–284.