

**PERFORMA SEL SUPERKAPASITOR DENGAN MENGGUNAKAN PENGUMPUL
ARUS STAINLESS STEEL-NANOPARTIKEL PLATINUM
(PERFORMANCE OF SUPERCAPACITOR CELL BY USING STAINLESS STEEL-
PLATINUM NANOPARTICLES CURRENT COLLECTOR)**

Rakhmawati Farma^{1*}, Mohamad Deraman², Awitdrus¹

^{1*} Jurusan Fisika FMIPA Universitas Riau, Pekanbaru
Kampus Bina Widya KM. 12,5 Panam Pekanbaru 28293, Riau, Indonesia
rakhmawatifarma@unri.ac.id

² Pusat Pengajian Fizik Gunaan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan
Malaysia, 43600 Bangi, Selangor, Malaysia

ABSTRACT

The performance of supercapacitor cell strongly depends on electrolyte, current collector and electrodes. Activated carbon electrode were prepared from KOH treatment of pre-carbonized oil palm empty fruit bunches. Carbonization process was conducted up to 800 °C by using a multi steps heating profile in the nitrogen environment, and the activation was done by using CO₂ gas at the temperature of 800 °C for 3 hours. The electrolyte solution 1 M H₂SO₄ was used for all the measurements. The stainless steel 316L that has been grown the platinum nanoparticle on its surface is used for a of current collector. The aim of grown of platinum nanoparticle is to obtain a better the electrical and electrochemical properties. The evaluation of platinum nanoparticle on the surface of stainless steel was done by using X-ray diffraction having the present of platinum peak (111) and energy dispersive of X-ray with the platinum percentage of atomic is of 3.84 %. The specific capacitance value of supercapacitor is based on electrochemical impedance spectroscopy data before and after growth of platinum nanoparticles of 104.87 F/g and 114.67 F/g respectively, and the value of equivalent series resistance significantly decreased from 0.438 Ω until 0.045 Ω.

Keywords: Supercapacitor, Electrochemical impedance spectroscopy, Specific capacitance, Platinum nanoparticle

ABSTRAK

Performa sel superkapasitor sangat ditentukan oleh tiga faktor utama yaitu elektrolit, pengumpul arus dan elektroda. Elektroda karbon aktif yang disediakan dari pra- karbonisasi serabut tandan kosong kelapa sawit dengan perlakuan KOH. Karbonisasi elektroda dilakukan pada suhu 800°C menggunakan profil pemanasan multi-langkah dalam lingkungan gas N₂ dan pengaktifan CO₂ dilakukan pada suhu 800°C selama 3 jam. Larutan 1 M H₂SO₄ digunakan sebagai larutan elektrolit. Stainless Steel 316L yang telah ditumbuhkan nanopartikel platinum di atasnya digunakan sebagai pengumpul arus. Penumbuhan nanopartikel platinum di atas pengumpul arus bertujuan untuk menghasilkan sifat listrik dan elektrokimia yang lebih baik. Evaluasi terhadap nanopartikel platinum di atas pengumpul arus dilakukan dengan difraksi sinar-X yang ditandai dengan kehadiran puncak platinum (111) dan analisis energi dispersif sinar-X dengan persentase atomik platinum 3.89 %. Nilai kapasitansi sel superkapasitor berdasarkan data spektroskopi impedansi elektrokimia sebelum dan setelah penumbuhan nanopartikel platinum masing-masing sebesar 104.87 F/g dan 114.67 F/g, dan nilai hambatan seri ekuivalen menurun dari 0.438 Ω menjadi 0.045 Ω.

Katakunci: Superkapasitor, Spektroskopi impedansi elektrokimia, Kapasitansi spesifik, nanopartikel platinum

1. PENDAHULUAN

Superkapasitor atau kapasitor elektrokimia dua-lapisan adalah piranti elektrokimia penyimpan energi. Berdasarkan jenis penyimpan energi superkapasitor dibagi menjadi dua kelompok utama, yaitu superkapasitor redoks (atau pseudokapasitor) dan kapasitor elektrokimia dua-lapisan [1,2]. Sedangkan berdasarkan kepada elektroda yang digunakan, superkapasitor dapat dibagi menjadi tiga bagian yaitu (i) *metal-oxida* (ii) *electronically conducting polymer* dan (iii) *carbon/carbon supercapacitor* [3,4].

Superkapasitor merupakan piranti penyimpan energi elektrokimia yang sesuai untuk menyimpan dan melepaskan energi dengan cepat. Energi spesifik superkapasitor lebih besar beberapa tingkat dibandingkan dengan kapasitor konvensional. Superkapasitor juga memiliki daya spesifik yang lebih tinggi tetapi energi spesifiknya lebih rendah dibandingkan beteri, Kombinasi daya spesifik yang tinggi dan energi spesifik yang baik menjadikan superkapasitor mempunyai kedudukan fungsi di antara baterai dan kapasitor konvensional. Berbeda dengan kapasitor konvensional, superkapasitor terdiri dari dua elektroda yang dipisahkan oleh pemisah dan diberi larutan elektrolit [2].

Daya spesifik dan energi spesifik sangat penting untuk piranti superkapasitor, namun tidak banyak penelitian yang telah dilakukan oleh peneliti untuk meningkatkan daya spesifik. Daya spesifik bisa meningkat dalam dua cara yaitu dengan meningkatkan tegangan atau dengan mengurangi nilai hambatan seri ekuivalen (ESR). Tegangan bisa ditingkatkan dengan mengubah sifat-sifat elektrolit, sedangkan ESR bisa bernilai kecil dengan menurunkan hambatan dalam elektroda dan hambatan antara elektroda dan pengumpul arus. Beberapa penelitian telah melaporkan nilai ESR superkapasitor yang rendah dengan mensintesa karbon di atas permukaan aluminium sebagai pengumpul arus dengan metoda sol-gel dan pelapisan (coating) [5,6] pencampuran *carbon nanotube* (CNT) pada elektroda karbon [7], elektroda karbon monolit [8,9] dan penumbuhan nanopartikel platinum diatas pemungut arus dengan elektroda dari kayu karet tanpa aktivasi kimia [10]. Pada penelitian ini metode yang digunakan untuk mengurangi nilai ESR superkapasitor dilakukan dengan modifikasi permukaan pengumpul arus *stainless steel* 316L dengan penumbuhan nanopartikel platinum di atas pengumpul arus menggunakan elektroda berasal dari serabut tandan kelapa sawit dengan kombinasi pengaktifan kimia dan fisika.

2. BAHAN DAN METODE

2.1 Persiapan sampel

Penumbuhan nanopartikel platinum di atas permukaan pengumpul arus *stainless steel* 316L dilakukan dengan cara mencelupkan pengumpul arus dalam air deionisasi 18 ml yang telah dicampurkan dengan larutan K_2PtCl_4 0.01 mol, kemudian tambahkan larutan 0.2 M asam askorbat ($C_6H_8O_6$) kemudian masukkan dalam oven pada temperatur $30^\circ C$ selama 4 jam. Terbentuknya nanopartikel platinum ditandai dengan perubahan warna larutan menjadi kehitaman. Pengumpul arus selanjutnya dibersihkan dengan air suling dan dikeringkan dengan gas nitrogen. Penumbuhan nanopartikel platinum di atas pengumpul arus dilakukan selama 16 jam dengan cara melakukan 4 kali pengulangan proses di atas.

Elektroda karbon superkapasitor disiapkan dari campuran pra-karbonisasi serabut tandan kosong kelapa sawit dan aktivasi dengan kalium hidroksida (KOH) dengan persentase masing-masing 95 % dan 5 %. Proses pra-karbonisasi, karbonisasi dan pengaktifan dengan CO_2 mengikuti langkah-langkah seperti yang telah dilaporkan sebelumnya [11].

2.2 Karakterisasi

Sifat elektrokimia sel superkapasitor dikarakterisasi dengan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) menggunakan instrumen Solartron 1286 *electrochemical interface* dan Solartron 1255HF *frequency response analyzer*. Kapasitansi spesifik dihitung dengan menggunakan persamaan (1)

$$C_{sp} = -\frac{1}{\pi f Z'' m} \quad (1)$$

di mana f adalah frekuensi (Hz), Z'' adalah impedansi imajiner (Ω) pada frekuensi terendah dan m adalah massa monolit (g). Kapasitansi real dan imajiner dihitung dengan menggunakan persamaan (2) dan (3).

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad (2)$$

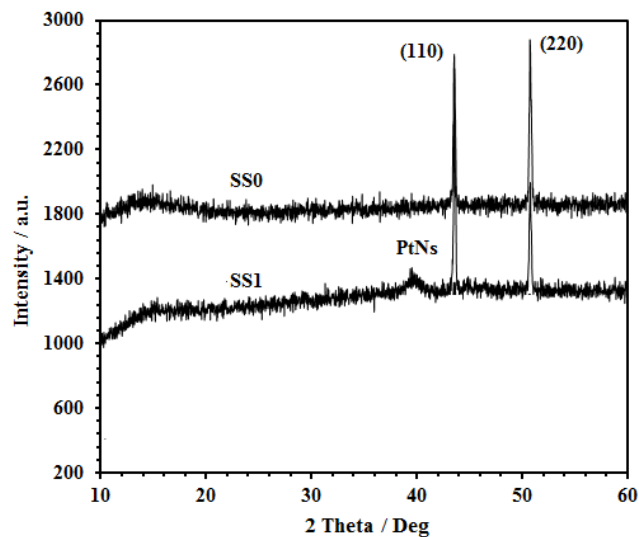
$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad (3)$$

di mana $C'(\omega)$ adalah kapasitan bagian real, C'' adalah kapasitan bagian imajiner, dan Z' adalah impedansi bagian real [4].

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Analisa Difraksi Sinar-X dan Dimensi Kristalin

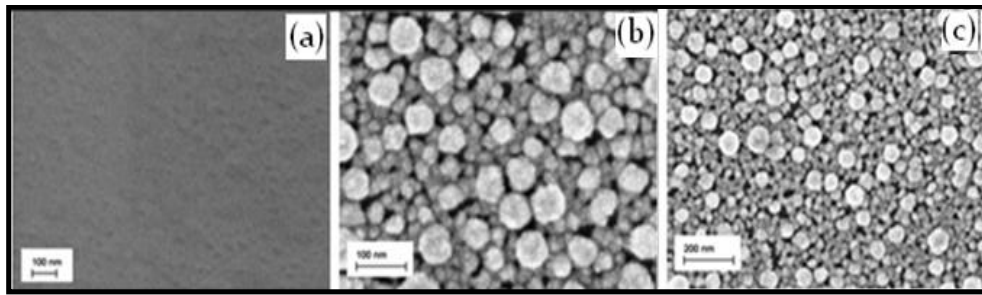
Gambar 1. menunjukkan difraktogram sinar-X pengumpul arus *Stainless Steel* 316L sebelum dan setelah penumbuhan nanopartikel platinum (PtNs) masing-masing disimbolkan dengan SS0, dan SS1. Puncak pengumpul arus *stainless steel* 316L terjadi pada sudut difraksi sekitar 43.55° dan 50.72° yang bersesuaian dengan bidang (110) dan (220) [11]. Bukti bahwa pada pengumpul arus telah tumbuh nanopartikel platinum ditandai dengan kehadiran puncak (111) pada sudut difraksi $38,65^\circ$ yang lebar mengindikasikan bahwa nanopartikel platinum yang terbentuk adalah semikristalin [13].



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X pengumpul arus SSO dan SS1.

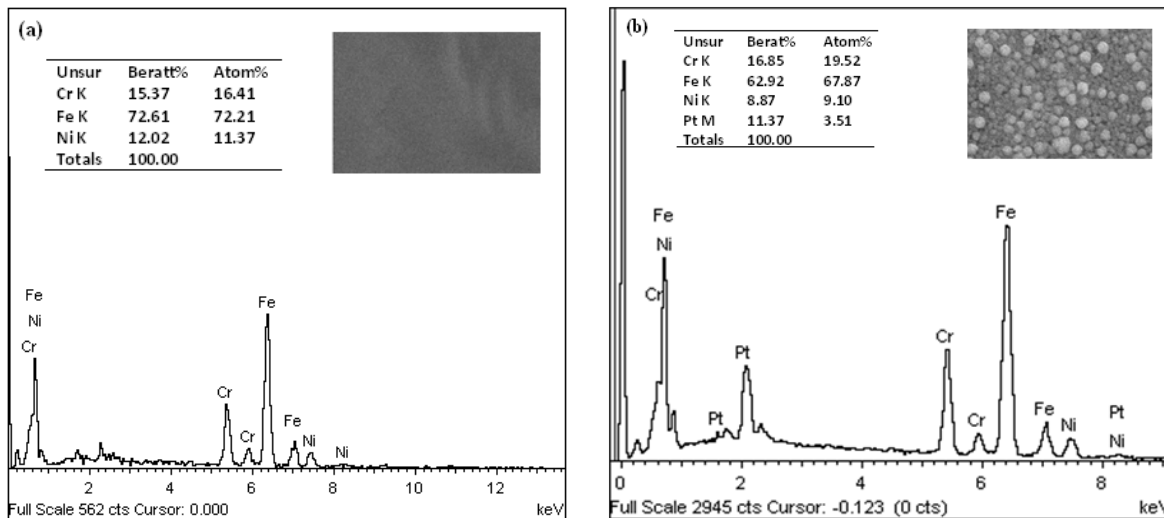
3.2 Analisis Morfologi

Mikrograf FESEM pengumpul arus sebelum penumbuhan nanopartikel platinum ditunjukkan pada Gambar 2 (a). Gambar 2 (b) dan (c) menunjukkan pengumpul arus setelah penumbuhan nanopartikel platinum dengan perbesaran 20000x dan 5000x. Nanopartikel platinum yang tumbuh di atas pengumpul arus tersebar secara merata dengan ukuran partikel dalam interval 35-62 nm.



Gambar 2. Gambar FESEM pengumpul arus (a) dan nanopartikel platinum yang ditumbuhkan di atas pengumpul arus (b) perbesaran 20000x, (c) perbesaran 5000x

Analisa data EDX terhadap SSO dan SS1 ditunjukkan pada Gambar 3. Kandungan unsur yang terdapat dalam pengumpul arus SSO terdiri dari Cr, Fe dan Ni, sedangkan pada SS1, selain terdiri dari tiga unsur di atas juga terdapat unsur platinum dengan persentase berat 11.37 %. Hal ini mengindikasikan bahwa pada SS1 telah tumbuh nanopartikel platinum.

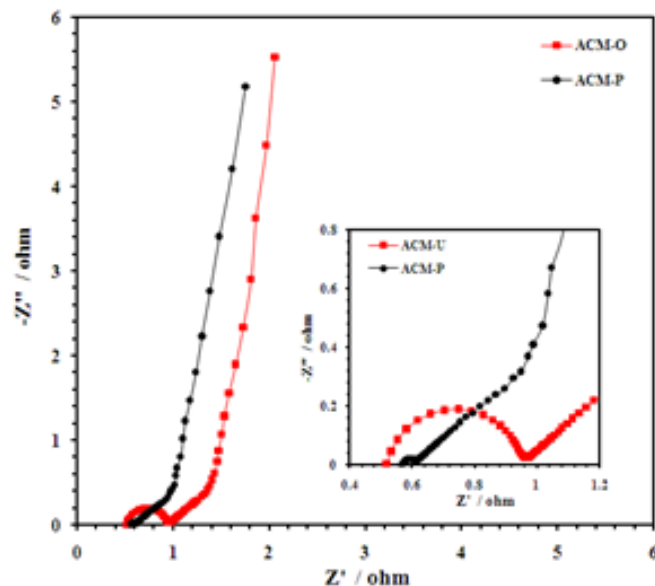


Gambar 3. Data EDAX pengumpul arus (a) SS0 dan (b) SS1

3.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy

Plot Nyquist data *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) sel ACM-O dan ACM-P ditunjukkan pada Gambar 4. Bentuk kurva yang dihasilkan terdiri dari setengah lingkaran pada frekuensi tinggi, garis lurus yang membentuk sudut mendekati 45° (Waburg) pada frekuensi menengah dan garis yang hampir tegak lurus pada frekuensi rendah seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. Hambatan seri ekuivalen (ESR) dinyatakan oleh kurva setengah lingkaran.

Penumbuhan nanopartikel di atas pengumpul arus memberikan penurunan nilai ESR yang signifikan yang ditandai dengan lebar setengah lingkaran yang semakin kecil. Penurunan nilai ESR ini disebabkan terjadinya peningkatan daerah sentuh pada antarmuka pengumpul arus yang telah ditumbuhkan nanopartikel platinum dengan permukaan elektroda karbon, selain itu juga terjadi pemindahan muatan yang lebih baik dari elektroda karbon ke pengumpul arus. Gambar 4 (sisipan) jelas menunjukkan penurunan nilai ESR sebesar 90 % karena kehadiran nanopartikel platinum pada pengumpul arus.



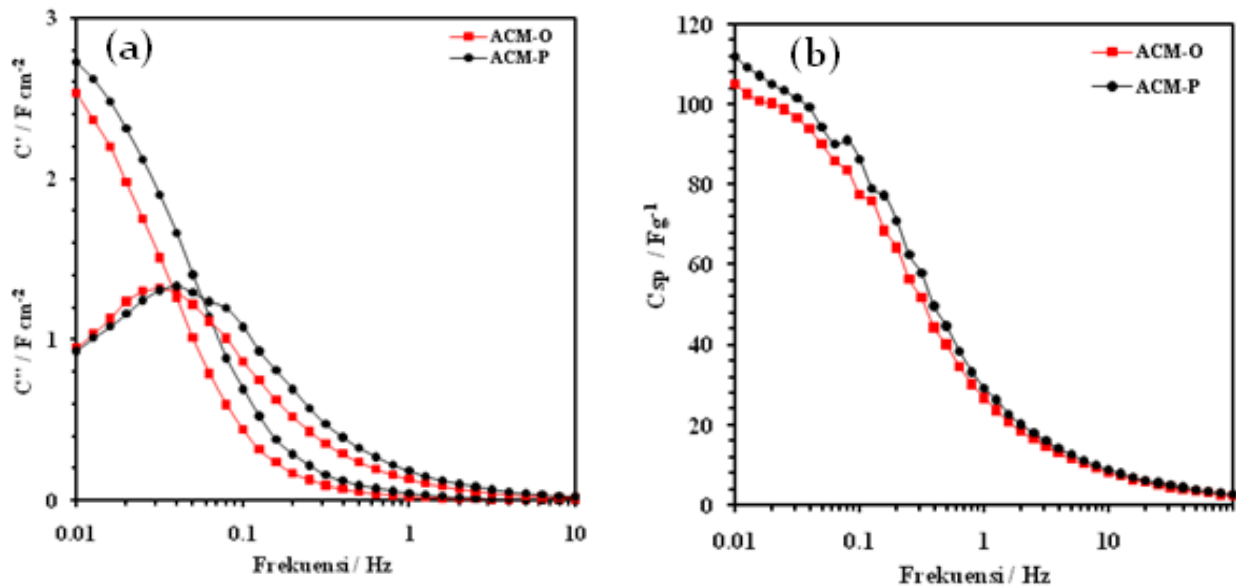
Gambar 4. Plot Nyquist untuk sel ACM-0 dan ACM-P.

Data kuantitatif parameter hambatan elektrolit (R_s), ESR, Warburg (w) dan kapasitansi spesifik (C_{sp}) yang diperoleh dari data EIS ditunjukkan pada Tabel 1. Nilai Warburg sel superkapasitor meningkat setelah penumbuhan nanopartikel platinum, hal ini mengindikasikan bahwa nanopartikel platinum telah mengubah kemampuan ion-ion elektrolit untuk meresap ke dalam pori-pori elektroda karbon menjadi lebih baik. Kemampuan ion-ion ini terjadi hanya pada permukaan elektroda karbon karena kemungkinan nanopartikel platinum juga meresap masuk ke dalam pori-pori pada daerah yang dekat dengan permukaan elektroda karbon. Selain itu, peningkatan nilai C_{sp} disebabkan oleh kehadiran nanopartikel platinum yang dapat meningkatkan kadar pemindahan ion-ion elektrolit yang lebih besar pada dinding-dinding pori elektroda terutama pada daerah antarmuka elektrolit dan elektroda karbon.

Tabel 1. Nilai parameter dari data *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

Sel	R_s (Ω)	ESR (Ω)	W ($\Omega s^{-1/2}$)	C_{sp} (Fg^{-1})
ACM-O	0.519	0.438	0.44	104.87
ACM-P	0.571	0.045	0.47	114.67

Kapasitansi real (C') dan imajiner (C'') sel superkapasitor ACM-O dan ACM-P ditunjukkan pada Gambar 5 (a). Kapasitansi real berbanding terbalik dengan frekuensi artinya C' mencapai nilai maksimum pada nilai frekuensi terendah (0.01 Hz). Nanopartikel platinum juga berdampak positif terhadap nilai kapasitansi real. Kapasitansi imajiner berhubungan dengan waktu relaksasi τ_0 yang berbanding terbalik dengan frekuensi puncak. ($\tau_0=1/f_p$). semakin singkat waktu relaksasi maka daya sel superkapasitor semakin baik [14,15]. Sel superkapasitor ACM-P mempunyai waktu relaksasi 25 s, lebih singkat dibandingkan dengan sel superkapasitor ACM-O yang mempunyai waktu relaksasi 32 s. Gambar 5 (b) menunjukkan kapasitansi spesifik sel superkapasitor terhadap frekuensi. Pada daerah frekuensi rendah (di bawah 10 Hz) jelas terlihat bahwa pengaruh penumbuhan nanopartikel platinum di atas pengumpul arus dapat meningkatkan kapasitansi spesifik sel superkapasitor. Pada frekuensi yang lebih tinggi (di atas 10 Hz) pengaruh penumbuhan nanopartikel sangat kecil. Penumbuhan nanopartikel platinum menyebabkan kapasitansi spesifik meningkat, hal ini disebabkan oleh sifat-sifat kapasitif sel superkapasitor lebih baik dengan penumbuhan nanopartikel platinum.



Gambar 5. (a) Perubahan kapasitas real (C') dan imajiner (C'') terhadap frekuensi (b) Perubahan frekuensi terhadap nilai kapasitas spesifik sel ACM-O dan ACM-P.

4. KESIMPULAN

Penumbuhan nanopartikel platinum sebagai antarmuka antara pengumpul arus dan elektroda karbon berpengaruh terhadap performa sel superkapasitor. Nanopartikel platinum menyebabkan sifat listrik sel superkapasitor meningkat. Sifat resistif ditandai dengan menurunnya nilai ESR dan sifat kapasitif ditandai dengan meningkatnya nilai kapasitansi spesifik. Nilai kapasitansi spesifik dan ESR sebelum penumbuhan nanopartikel platinum masing-masing sebesar $104.87\ F\ g^{-1}$ dan $0.438\ \Omega$ dan setelah penumbuhan nanopartikel platinum masing-masing sebesar $114.67\ F\ g^{-1}$, dan $0.045\ \Omega$.

REFERENSI

- [1] Jayalakshmi, M. & Balasubramanian, K. 2008. Simple capacitor to supercapacitor – an overview. *International Journal of Electrochemica Science* 3: 1196-1217.
- [2] Pandolfo, A.G. & Hollenkamp, A.F. 2006. Carbon properties and their role in supercapacitor. *Journal of Power Sources* 157: 11-27.
- [3] Obreja, V.V.N. 2008. On the performance of supercapacitor with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material- A review. *Physica E* 40: 2596-2605.

- [4] Portet, C., Taberna, P.L., Simon, P. & Flahaut, E. 2005a. Influence of carbon nanotubes addition on carbon-carbon supercapacitor performances in organic electrolyte. *Journal of Power Sources* 139: 371-378.
- [5] Portet, C., Taberna, P.L., Simon, P. & Flahaut, E. 2004. Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor application. *Electrochimica Acta* 49: 905-912.
- [6] Wu, H.-C. Lin, Y.-P., Lee, E., Lin, E.-T. Hu, J.-K., Chen, H.-C. & Wu, N.-L. 2009. Hight performance carbon based supercapacitor using Al current-collector with conformal carbon coating. *Materials Chemistry and Physics*. 117: 294-300.
- [7] Show, Y. & Imaizumi, K. 2007. Elecric double layer capacitor with low series resistance fabricated by carbon nanotube addition. *Diamond & Related Materials* 16: 1154-1158.
- [8] Ruiz, V., Blanco, C., Santamaria, R., Ramos-Fernandez,J.M., Martinez-Escandell, M., Sepulveda-Escribano, A. & Rodriguez-Reinoso, F. 2009. An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors. *Carbon* 47: 195-200.
- [9] Garcia-Gomez. A., Miles. P., Centeno. T.A. & Rojo. J.M. 2010. Uniaxially oriented carbon monoliths as supercapacitor electrode. *Electrochimica Acta* 55: 8539-8544.
- [10] Taer. E., Deraman. M., Talib. I. T., Hashmi. S. A. & Umar. A. A. 2011. Growth of platinum nanoparticles on stanless steel 316L current collector to improve carbon-based supercapacitor performance. *Electrochimica Acta* 56:10217-10222.
- [11] Farma, R., Deraman, M., Awitdrus, A., Talib, I.A., Taer, E., Basri, N. H., Manjunatha, J. G., Ishak, M. M., Dollah, B. N. M., Hasmi, S. A. 2013a. Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors. *Bioresource Technology* 132: 254-261.
- [12] Szymanska, A., Oleszak, D., Grabias, A., Rosinski, M., Sikorski, K., Kazior, J., Michalski, A. & Kurzydowski, K.J. 2004. Phase transformations in ball milled AISI 316L stainless steel powders and the microstructure of the steel obtained by its sintering. *Advance Materials Science* 8: 143-146.
- [13] Peng, Z & Yang, H. 2009. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. Review article. *Nano Today* 4: 143-164.
- [14] Portet, C., Taberna, P.L., Simon, P., Flahaut, E. & Laberty-Robert, C. 2005b. High power density electrodes for carbon supercapacitor application. *Electrochimica Acta* 50: 4174-4181.
- [15] Pech, D., Brunet, M., Duron, H., Huang, P., Mochalin, V., Gogotsi, Y., Taberna, P.-L. & Simon, P. 2010. Ultrahigh-power micrometer-sized supercapacitors based on anion-like carbon. *Nature Nanotechnology* 162: 651-654.