

Skripsi

**SINTESIS NITROGEN-DOPED CARBON (NDC) DARI TEMPURUNG
KEMIRI (*Aleurites moluccana*) TERAKTIVASI H_3PO_4 SEBAGAI
PENYIMPANAN ENERGI SUPERKAPASITOR**

MUHAMMAD MUZAKIR

H31114320



**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2018**



Optimization Software:
www.balesio.com

**SINTESIS NITROGEN-DOPED CARBON (NDC) DARI TEMPURUNG
KEMIRI (*Aleurites moluccana*) TERAKTIVASI H₃PO₄ SEBAGAI
PENYIMPANAN ENERGI SUPERKAPASITOR**

*Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains*

Oleh:

MUHAMMAD MUZAKIR

H31114320



MAKASSAR

2018



SKRIPSI

**SINTESIS NITROGEN-DOPED CARBON (NDC) DARI TEMPURUNG
KEMIRI (*Aleurites moluccana*) TERAKTIVASI H_3PO_4 SEBAGAI
PENYIMPANAN ENERGI SUPERKAPASITOR**

Disusun dan diajukan oleh:

MUHAMMAD MUZAKIR

H31114320

Skripsi ini telah diperiksa dan disetujui oleh:

Pembimbing Utama



Muhammad Zakir, M.Si
01103 199903 1 001

Pembimbing Pertama



Dr. Maming, M.Si
NIP. 19631231 198903 1 031





PRAKATA

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT karena berkat rahmat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan penyusunan skripsi dengan judul “**Sintesis Nitrogen-Doped Carbon (NDC) dari Tempurung Kemiri (*Aleurites moluccana*) Teraktivasi H_3PO_4 sebagai Penyimpanan Energi Superkapasitor**”. Skripsi ini disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan program strata satu (S1) di jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin.

Pada lembaran ini penulis hendak menyampaikan terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada orang tuaku, Ayahanda **Abubakar Mansur, S.E** dan Ibunda **Wa Sariana** yang telah mendidik penulis dengan doa dan kasih sayang yang tulus, dan semua keluarga atas dukungan, perhatian dan doanya kepada penulis.

Terima kasih dan penghargaan sebesar-besarnya penulis ucapkan kepada Bapak **Dr. Muhammad Zakir, M.Si** selaku pembimbing utama dan Bapak **Dr. Maming, M.Si** selaku pembimbing pertama yang telah berkenan meluangkan waktu, tenaga dan pikiran dalam membimbing dan memberikan petunjuk dalam penyusunan skripsi.

Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak **Dr. Abdul Karim, M.Si** dan Ibu **St. Fauziah, S.Si, M.Si** selaku ketua dan sekretaris Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu

pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin.



2. Tim penguji ujian sarjana kimia **Dr. Syarifuddin Liong, M.Si** (Ketua), **Dr. Rugaiyah A. Arfah, M.Si** (Sekretaris), **Dr. Muhammad Zakir, M.Si** (anggota) dan **Dr. Maming, M.Si** (anggota) atas saran dan kritikan yang diberikan.
3. Bapak **Dr. Muhammad Zakir, M.Si** yang telah memberikan nasehat, motivasi, semangat dan perhatiannya sebagai penasehat akademik selama perkuliahan.
4. Seluruh **Dosen Jurusan Kimia** yang telah membagi ilmunya kepada penulis serta staf jurusan kimia atas pelayanan administrasi akademik selama mengikuti perkuliahan.
5. Ibu **Dr. Paulina Taba, M.Phil** selaku Kepala Laboratorium Kimia Fisika yang telah memberikan izin pemakaian Laboratorium sebagai tempat penelitian dan **Pak Sugeng** yang selalu melayani peminjaman alat kimia serta **Ibu Tini** dan **Pak Iqbal** yang telah membantu dalam analisis FTIR dan pengukuran CV.
6. **Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Republik Indonesia (Dikti)** atas bantuan beasiswa Peningkatan Prestasi Akademik yang telah diberikan selama 2 tahun.
7. **Sahabat-sahabat Kimia 2014** untuk kebersamaan, motivasi, pengalaman dan persahabatannya selama ini, serta kakak-kakak dan adik-adik angkatan atas bantuan dan dukungannya.
8. Teman-teman seperjuangan penelitian dan Asisten di Laboratorium Kimia

sika **Helen Saludung, Ayu Hartina, Fenti Sampe Sialla', Novayani agiling, Faridatun Sholehah, Risma Achmad, Widya Auliya, Nur**



Wahyuni Nahru, dan Dian Putri Ayunita atas kebersamaan dan bantuannya.

Penulis sadar bahwa skripsi ini masih memiliki banyak kekurangan. Oleh karena itu, kritik dan saran yang membangun sangat diharapkan demi perbaikan selanjutnya. Akhir kata penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat kepada pembaca dan para peneliti selanjutnya.

Makassar, Januari 2019

Penulis



ABSTRAK

Nitrogen-Doped Carbon (NDC) telah dikembangkan melalui dua metode sintesis yaitu metode Aminasi (NDC 1) dan metode Praoksidasi-Aminasi (NDC 2) dengan tempurung kemiri (*Aleurites moluccana*) yang teraktivasi H_3PO_4 sebagai prekursor, dengan keunggulan sifat mekanik, kimiawi dan elektronik sehingga dapat diaplikasikan dalam sistem penyimpanan energi superkapasitor. Hasil analisis FTIR menjelaskan gugus fungsional berbasis nitrogen pada permukaan NDC (seperti piridin, pirol, imida, nitril dll) dapat meningkatkan luas permukaan material NDC 1 ($799.5692 \text{ m}^2/\text{g}$) dan NDC 2 ($807.7264 \text{ m}^2/\text{g}$) dengan kandungan N untuk material NDC 1 yaitu 1.92 % dan NDC 2 yaitu 4.88 %. Efek pseudokapasitansi dari heteroatom-N dapat meningkatkan nilai kapasitansi spesifik dengan nilai tertinggi pada laju pindai 5 mV/s. Dalam larutan elektrolit H_2SO_4 2 M nilai kapasitansi spesifik dari material NDC 1 dan NDC 2 adalah 0.4673 F/g dan 7.2227 F/g, sedangkan dalam elektrolit KOH 6 M nilai kapasitansi spesifik dari material NDC 1 dan NDC 2 adalah 5.6898 F/g dan 9.2527 F/g.

Kata kunci: Tempurung Kemiri, Aktivator H_3PO_4 , Nitrogen-Doped Carbon, Efek Pseudokapasitansi, Kapasitansi Spesifik



ABSTRACT

Nitrogen-Doped Carbon (NDC) has been developed through two synthesis methods, namely the Amination method (NDC 1) and the Preoxidation-Amination method (NDC 2) with the candlenut shell (*Aleurites moluccana*) activated by H_3PO_4 as a precursor, with superior mechanical, chemical and electronic properties so that it can be applied in the supercapacitor energy storage system. FTIR analysis results explain nitrogen-based functional groups on the NDC surface (such as pyridine, pyrrole, imide, nitrile etc.) can increase the surface area of NDC 1 ($799.5692 \text{ m}^2/\text{g}$) and NDC 2 ($807.7264 \text{ m}^2/\text{g}$) with N content for the material NDC 1 is 1.92 % and NDC 2 is 4.88 %. The pseudocapacitance effect of N-heteroatoms can increase the value of specific capacitance with the highest value at the scanrate of 5 mV/s. In H_2SO_4 2 M electrolyte solution the specific capacitance values of NDC 1 and NDC 2 are 0.4673 F/g and 7.2227 F/g, while in KOH 6 M electrolytes the specific capacitance values of NDC 1 and NDC 2 are 5.6898 F/g and 9.2527 F/g.

Keywords: Candlenut Shell, H_3PO_4 Activator, Nitrogen-Doped Carbon, Pseudocapacitance Effect, Specific Capacitance.



DAFTAR ISI

	Halaman
PRAKATA	iv
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN.....	xvi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian.....	5
1.3.1 Maksud Penelitian.....	5
1.3.2 Tujuan Penelitian	6
1.4 Manfaat Penelitian	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Superkapasitor Sebagai Penyimpan Energi Elektrokimia	7
2.2 Karbon Aktif	9
2.3 Tempurung Kemiri Sebagai Sumber Karbon Aktif	12
2.4 Pengembangan Material <i>Nitrogen-Doped Carbon</i>	19
METODE PENELITIAN	28
	ix



3.1 Bahan Penelitian	28
3.2 Alat Penelitian	28
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian	28
3.4 Prosedur Penelitian	29
3.4.1 Pembuatan Larutan Pereaksi	29
3.4.1.1 Pembuatan Larutan Na_2CO_3 0,05 N.....	29
3.4.1.2 Pembuatan Larutan NaHCO_3 0,05 N	29
3.4.1.3 Pembuatan Larutan NaOH 0,05 N	29
3.4.1.4 Pembuatan Larutan HCl 0,05 N.....	29
3.4.1.5 Pembuatan Larutan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,05 N	30
3.4.1.6 Pembuatan Larutan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05 N	30
3.4.1.7 Standarisasi Larutan HCl dengan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,05 N	30
3.4.1.8 Pembuatan Larutan NaOH dengan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05 N	30
3.4.1.9 Pembuatan Larutan H_2SO_4 2 M	31
3.4.1.10 Pembuatan Larutan KOH 6 M	31
3.4.1.11 Pembuatan Larutan Metilen Biru 5000 ppm	31
3.4.1.12 Pembuatan Larutan Metilen Biru 50 ppm.....	31
3.4.1.13 Pembuatan Larutan Standar Metilen Biru 0.5, 1, 2, 4 dan 8 ppm.....	31
3.4.2 Pembuatan Karbon Aktif Tempurung Kemiri	32
3.4.2.1 Preparasi Sampel	32
3.4.2.2 Karbonisasi Tempurung Kemiri	32
3.4.2.3 Aktivasi Karbon Tempurung Kemiri	32
3.4.3 Pembuatan <i>Nitrogen-Doped Carbon</i>	32
3.4.4 Pembuatan Elektroda	33



3.4.5 Karakterisasi Material	34
3.4.5.1 Analisis Proksimat	34
3.4.5.1.1 Penentuan Kadar Air	34
3.4.5.1.2 Penentuan Kadar Abu	34
3.4.5.1.3 Penentuan Kadar Senyawa Mudah Menguap	35
3.4.5.1.4 Penentuan Kadar Karbon Tetap	35
3.4.5.2 Penentuan Luas Permukaan	36
3.4.5.3 Karakterisasi Permukaan dengan SEM.....	37
3.4.5.4 Karakterisasi Gugus Fungsi dengan FTIR.....	37
3.4.5.5 Penentuan Kadar Gugus Fungsional Asam dan Basa Total dengan Metode Titrasi Boehm.....	37
3.4.5.6 Penentuan Kadar NH_4OH sebagai N yang Terdeposisi pada permukaan Karbon Aktif.....	38
3.4.5.7 Penentuan Kapasitansi Spesifik dengan Metode <i>Cyclic Voltammetry</i>	39
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	40
4.1 Karbonisasi dan Aktivasi Karbon Tempurung Kemiri	40
4.2 Modifikasi Permukaan Karbon Aktif Tempurung Kemiri....	42
4.3 Analisis Proksimat	44
4.4 Karakterisasi Material Karbon	46
4.5 Analisis Kapasitansi Spesifik Material Karbon	56
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	63
5.1 Kesimpulan	63
5.2 Saran.....	63
DAFTAR PUSTAKA	65
DAFTAR LAMPIRAN	75



DAFTAR GAMBAR

Gambar	halaman
1. Plot Ragone dari perangkat penyimpanan energi elektrokimia	7
2. Skema kapasitor elektrokimia	8
3. Spektrum FTIR karbon aktif komersial	12
4. Tempurung kemiri (<i>Aleuritus moluccana (L.) Willd</i>)	13
5. Struktur dari (a) selulosa, (b) xilan dan (c) tipe-tipe monosakarida sebagai pembentuk Hemiselulosa	15
6. Spektrum FTIR dari makromolekul lignin, hemiselulosa dan selulosa.....	16
7. Mekanisme pirolisis selulosa	18
8. Morfologi permukaan karbon aktif tempurung kemiri dengan variasi suhu aktivasi a) 300 °C, b) 400 °C, c) 500 °C dan d) 600 °C dengan perbesaran 10.000 x.....	18
9. Beberapa spesies gugus fungsional berbasis oksigen pada permukaan karbon aktif	20
10. Beberapa spesies gugus fungsional berbasis nitrogen pada permukaan karbon	20
11. Skema reaksi siklisasi Paal-Knorr nonkatalitik dari 1,4-dikarbonil dengan ammonium hidroksida dalam larutan berair.....	21
12. Reaksi gugus fungsional oksigen (alkohol dan karboksilat) dengan ammonia.....	22
13. Mekanisme reaksi sintesis piridin dari 1,3-dikarbonil tak jenuh dengan Enamina.....	22
14. Mekanisme reaksi sintesis piridin dari 1,5-dikarbonil tak jenuh dengan ammonia	23

Mekanisme reaksi sintesis piridin tersubstitusi dengan Metode Hantzsch.....	24
---	----



16. Reaksi konversi gugus fungsional oksigen (seperti eter) dengan ammonia menghasilkan piridin.....	25
17. Reaksi aktivator H ₃ PO ₄ pada material karbon	41
18. Reaksi pengikatan air oleh <i>Phosphorus(V) Oxide</i>	42
19. a) Skema insersi heteroatom N kedalam struktur karbon, b) Skema pembentukan N-kuarternar pada struktur material karbon	43
20. Grafik analisis proksimat TK, KTK, KATK, NDC 1 dan NDC 2.....	44
21. Spektrum IR dari TK, KTK, KATK, NDC 1 dan NDC 2	47
22. Grafik analisis gugus fungsi dengan metode titrasi Boehm.....	50
23. Reaksi penetralan pada gugus fungsi oksigen pada metode Titrasi Boehm	51
24. Perbandingan kapasitas adsorpsi KTK, KATK, NDC 1 dan NDC 2	53
25. Perbandingan luas permukaan KTK, KATK, NDC 1 dan NDC 2 ...	53
26. (a) Hasil SEM Karbon NDC 1 perbesaran 7500 kali dan (b) Hasil SEM Karbon NDC 2 perbesaran 7500 kali	55
27. Kurva <i>Scanrate</i> vs Kapasitansi spesifik KATK, NDC 1 dan NDC 2 dalam H ₂ SO ₄ 2 M.....	57
28. Kurva <i>Scanrate</i> vs Kapasitansi spesifik KATK, NDC 1 dan NDC 2 dalam KOH 6 M.....	59
29. Reaksi redoks gugus fungsional nitrogen pada permukaan material NDC	60



DAFTAR TABEL

Tabel	halaman
1. Standar kualitas karbon aktif menurut SNI 06-3730-1995	11
2. Komposisi kimia tempurung kemiri (<i>Aleurites moluccana (L.) Willd.</i>)	14
3. Analisis sifat elektrokimia beberapa material <i>Nitrogen-Doped Carbon</i>	26
4. Spektrum IR dari TK, KTK, KATK, NDC 1 dan NDC 2	48
5. Hasil analisis nilai kapasitansi pada berbagai <i>scanrate</i> pada elektrolit H_2SO_4 2 M	56
6. Hasil analisis nilai kapasitansi pada berbagai <i>scanrate</i> pada elektrolit KOH 6 M	58



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	halaman
1. Diagram alir penelitian	75
2. Dokumentasi penelitian	81
3. Perhitungan Pembuatan Larutan Pereaksi	85
4. Data spektrum FTIR	88
5. Hasil SEM material NDC 1 dan NDC 2	93
6. Perhitungan kadar air	95
7. Perhitungan kadar abu.....	98
8. Perhitungan kadar senyawa volatil	101
9. Perhitungan kadar karbon tetap.....	106
10. Perhitungan luas permukaan dengan metode metilen biru	108
11. Perhitungan kadar gugus fungsi dengan metode Titrasi Boehm.....	112
12. Perhitungan Kadar N pada NDC dengan Metode Asidimetri.....	122
13. Perhitungan kapasitasansi spesifik	124
14. Grafik Voltammogram KATK, NDC 1 dan NDC 2	130



DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

Simbol/Singkatan	Arti
Csp	Kapasitansi Spesifik
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i>
CNT	<i>Carbon Nano Tube</i>
EES	<i>Electrochemical Energy Storage</i>
EDLC	<i>Electrochemical Double Layer Capacitor</i>
U	Tegangan
Q	Muatan
C	Kapasitansi
NDC	<i>Nitrogen Doped-Carbon</i>
TPa	<i>Tera Pascal</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
SEM	Scanning Electron Microscope
BET	Brunaur, Emmet and Teller
TK	Tempurung Kemir
KTK	Karbon Aktif Tempurung Kemiri
KATK	Karbon Aktif Tempurung Kemiri
NDC 1	NDC metode Aminasi
	NDC metode Praoksidasi-Aminasi
	Faraday per gram



m ² /g	Meter kuadrat per gram
wt%	<i>weight percent</i> (atau %w/w)
nm	Nanometer
V	Volt
V/s	<i>Volt per sekon</i>
PVDF	<i>Polyvinylidene Fluoride</i>
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene,</i>
DMF	<i>Dimethylformamide,</i>
NAC	<i>Nitrogen Activated Carbon,</i>
EC	<i>Ethylene Carbonate ,</i>
DMC	<i>Dimethyl Carbonate,</i>
HMTA	<i>Hexamethylenetetramine</i>
TEMA	<i>triethylmethylammonium</i>
BF ₄	<i>tetrafluoroborate</i>
PC	<i>propylene carbonate</i>



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pemanfaatan energi terbarukan sangat penting bagi dunia seiring dengan meningkatnya konsumsi energi global, sementara sumber energi konvensional seperti energi fosil tidak lagi cukup untuk memenuhi permintaan energi, yang memicu terjadinya krisis energi (Guo dkk., 2018). Energi terbarukan, seperti panas bumi, tenaga air, fotovoltaik dan turbin angin, telah menjadi solusi yang paling banyak diterapkan untuk mengatasi masalah yang terkait dengan penipisan minyak, peningkatan permintaan energi dan pemanasan global (Yang dkk., 2018; Liu, 2014). Telah dilakukan penelitian tentang peningkatan produksi energi terbarukan untuk pembangunan yang berkelanjutan. Namun, energi terbarukan memiliki keterbatasan dalam hal distribusi, konversi dan penyimpanan energi. Setelah energi terbarukan diproduksi, perlu diubah menjadi energi listrik dan disimpan dalam sebuah perangkat penyimpanan energi. Perangkat penyimpanan energi sangat penting untuk memaksimalkan perangkat energi terbarukan (Denholm, 2006; Azwar dkk., 2018).

Teknologi penyimpanan dan konversi energi secara elektrokimia seperti baterai, *fuel cells*, kapasitor dan kapasitor elektrokimia (superkapasitor) telah diketahui sebagai penemuan terpenting dalam teknologi penyimpanan dan konversi energi karena dapat menyediakan energi dalam jumlah besar, murah, dan

ng dihasilkan rendah (Yu dkk., 2013; Yu dan Manthiram, 2017).

asitor memiliki beberapa kelebihan bila dibandingkan dengan

anan energi elektrokimia yang lain disebabkan karena sistem pengisian



energi yang cepat, siklus penggunaan daya yang lama dan rentang suhu operasi yang luas. Selain itu, superkapasitor memiliki kepadatan energi yang relatif tinggi dibandingkan dengan kapasitor konvensional, sehingga aplikasinya dalam sistem kendaraan hibrida dan listrik, elektronik, pesawat terbang, dan *smart grid* tersebar luas. Meskipun superkapasitor masih menghadapi beberapa tantangan seperti kepadatan energi yang relatif rendah dari baterai dan biaya tinggi, pengembangan lebih lanjut akan memungkinkan superkapasitor untuk dapat bekerja sebagai sistem perangkat listrik bersama dengan baterai dan *fuel cells* (Yu dkk., 2013).

Kinerja superkapasitor dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti kapasitansi spesifik, kepadatan energi, kepadatan daya, dan stabilitas pemakaian (Yassine dan Fabris, 2017). Parameter kemampuan penyimpanan energi yang tinggi pada suatu superkapasitor ditentukan oleh nilai kapasitansi spesifiknya. Nilai kapasitansi bergantung pada jenis bahan elektroda yang digunakan dalam superkapasitor (Béguin and Frackowiak, 2010).

Material berbasis karbon seperti karbon aerogel (Farmer dkk., 1996), karbon mesopori (Lufrano dan Staiti, 2010), *graphene* (Jo dkk., 2012), karbon aktif dan *Carbon Nanotube* (Deraman dkk., 2015) dapat diaplikasikan sebagai elektroda superkapasitor. Bahan elektroda yang paling banyak digunakan adalah karbon aktif karena volume pori dan luas permukaannya yang besar ($> 3000 \text{ m}^2/\text{g}$), nilai kapasitansi yang tinggi (100 F/g to 300 F/g), sifat elektrokimia yang relatif *inert* dan biaya produksi murah (Iro dkk., 2016).

Biomassa dapat digunakan sebagai bahan baku untuk memproduksi karbon aktif. Karbon aktif berbahan biomassa memiliki kapasitas adsorpsi tinggi, sifat mekanik, kadar abu yang rendah dan biaya produksi yang murah (Sani dan Kaghazchi, 2007). Biomassa yang dapat dijadikan karbon aktif



antara lain ampas tebu (Seixas dkk., 2017), miskantus (Michel dkk., 2006), kulit singkong (Ariyani dkk., 2017), tempurung almond (Balci dkk., 1994), ampas kopi (Ceballos, 2013), tempurung kelapa (Hung, 2012), dan sekam padi (Cheenmatchaya dan Kungwankunakorn, 2014).

Pembuatan karbon aktif menggunakan biomassa telah banyak dilakukan. Salah satu biomassa yang menarik perhatian untuk diteliti adalah tempurung kemiri. Masyarakat pada umumnya menjadikan tempurung kemiri sebagai limbah, tetapi sebenarnya mempunyai kegunaan yang cukup bermanfaat sebagai bahan baku pada pembuatan arang aktif. Darmawan dkk (2016) melaporkan bahwa tempurung kemiri tinggi akan kandungan lignoselulosa (selulosa 25,77 %, hemiselulosa 28,73 % dan lignin 36,02 %) sebagai sumber karbonnya. Menurut Tambunan dkk (2014) karbon tempurung kemiri mengandung 76,315 % karbon tetap, 9,56 % abu, 8,73 % senyawa mudah menguap dan 5,35 % air.

Prosedur pembuatan karbon aktif diawali dengan aktivasi bahan melalui aktivasi fisika atau aktivasi kimia. Kemudian, bahan dikarbonisasi dan dicuci untuk menghilangkan sisa dari zat aktivator. Montoya dan Petriciolet (2012) menjelaskan bahwa H_3PO_4 dan $ZnCl_2$ adalah bahan yang sering digunakan sebagai aktivator dalam pembuatan karbon aktif. Penggunaan $ZnCl_2$ sebagai aktivator saat ini menurun karena masalah pencemaran lingkungan dibandingkan dengan H_3PO_4 yang banyak digunakan dalam industri pembuatan karbon aktif karena limbahnya mudah terurai, biaya rendah dan tingginya rendamen karbon aktif yang dihasilkan. Zuo dkk (2009) menjelaskan peran H_3PO_4 sebagai katalis

untuk meningkatkan laju reaksi pemutusan ikatan, hidrolisis, dehidrasi dan si disertai dengan reaksi pengikatan silang antara asam fosfat dan er lignoselulosa.



Karbon aktif telah banyak digunakan karena sifat materialnya yang sangat baik seperti luas permukaan tinggi, volume pori besar, dan permukaan yang dapat dimodifikasi secara kimia (Montoya dan Petriciolet, 2012). Sejumlah besar penelitian berfokus pada bagaimana memodifikasi permukaan dari karbon aktif dengan heteroatom seperti N, B, P, S, O dan Fe, untuk memahami sifat fisik dan kimianya dan meningkatkan kualitas aplikasinya (Yu dkk., 2010; Ma dkk., 2017). Bahan karbon yang didoping N dapat dibuat dengan beberapa metode seperti pirolisis menggunakan prekursor yang mengandung N, metode *Ammonia treatment*, metode *Heat treatment* dari bahan berbasis karbon dalam keadaan atmosfer gas NH_3 (Li dkk., 2018), serta metode *pre-oxidation and amination* (Chen dkk., 2014) dan lain-lain.

Karbon terdoping N memiliki prospek yang baik untuk aplikasi superkapasitor karena biaya produksi murah, luas permukaan yang besar, memiliki sifat kebasahan yang baik, stabilitas, efisiensi, konduktivitas listrik yang tinggi dan memiliki efek pseudokapasitansinya yang dapat meningkatkan nilai kapasitansi superkapasitor ($> 600 \text{ F/g}$) sehingga nilai kerapatan energinya mendekati baterai (Chen dkk., 2017; Yang dan Zhou, 2017; Ma dkk., 2017). Berdasarkan beberapa penelitian yang telah dilakukan, bahan yang sering digunakan sebagai sumber N yaitu N_2 (Chen dkk., 2017), Anilin dan Polianilin (Xu dkk., 2017), melamin (Cao dkk., 2016) dan NH_3 (Geng dkk., 2016).

Telah dilakukan beberapa penelitian mengenai pembuatan material karbon yang didoping nitrogen dengan menggunakan biomassa seperti tempurung kelapa

dkk., 2015), sekam padi (Zhang dkk., 2016), bambu (Chen dkk., 2017), jagung (Geng dkk., 2016) dan kacang kedelai (Demir dkk., 2017).



Tempurung kemiri belum banyak diaplikasikan terutama sebagai material *Nitrogen-doped Carbon* (NDC).

Dalam penelitian ini dilakukan pengembangan material elektroda karbon aktif tempurung kemiri dengan memanfaatkan efek pseudokapasitansi dari heteroatom N sehingga dapat meningkatkan nilai kapasitansinya. Karakterisasi yang dilakukan terdiri atas analisis kadar air, analisis kadar abu, analisis senyawa volatil, analisis karbon tetap, karakterisasi permukaan dengan SEM, analisis gugus fungsi dengan metode titrasi Boehm dan FTIR, penentuan luas permukaan dengan metilen biru dan spektrofotometer UV-Vis serta penentuan nilai kapasitansi spesifik elektroda dengan metode *Cyclic Voltammetry*.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian ini yaitu:

1. bagaimana pengaruh aktivator H_3PO_4 terhadap sifat fisik dan kimia karbon aktif tempurung kemiri ?
2. bagaimana pengaruh metode aminasi dan metode praoksidasi-aminasi terhadap proses deposisi gugus fungsional nitrogen pada permukaan karbon aktif tempurung kemiri ?
3. bagaimana pengaruh gugus fungsional nitrogen terhadap nilai kapasitansi spesifik karbon aktif tempurung kemiri ?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Maksud penelitian ini adalah membandingkan nilai kapasitansi spesifik karbon aktif tempurung kemiri sebelum dan sesudah doping nitrogen sehingga berpotensi sebagai material elektroda superkapasitor.



1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. menentukan pengaruh H_3PO_4 terhadap sifat fisik dan kimia karbon aktif tempurung kemiri
2. membandingkan metode aminasi dan metode praoksidasi-aminasi terhadap proses deposisi gugus fungsional nitrogen pada permukaan karbon aktif tempurung kemiri
3. menentukan pengaruh gugus fungsional nitrogen terhadap nilai kapasitansi spesifik karbon aktif tempurung kemiri dengan metode *Cyclic Voltammetry*.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi terhadap pembuatan karbon aktif dari tempurung kemiri, memberikan data mengenai pengaruh aktivator terhadap sifat fisik dan kimia karbon aktif tempurung kemiri, dan memberikan informasi mengenai metode sintesis dan data karakteristik karbon aktif tempurung kemiri terdoping nitrogen sebagai bahan penyimpanan energi elektrokimia.

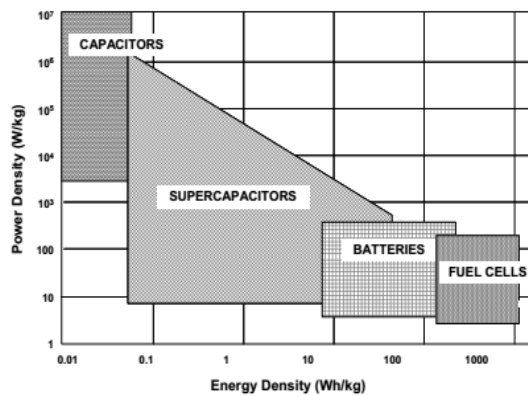


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Superkapasitor sebagai Penyimpan Energi Elektrokimia

Sistem penyimpanan energi secara elektrokimia terdiri atas tiga jenis yakni baterai, sel bahan bakar, dan kapasitor elektrokimia. Kapasitor elektrokimia disebut juga superkapasitor, ultrakapasitor atau kapasitor elektrokimia lapisan ganda (Tarascon dan Simon, 2015). Superkapasitor memiliki kepadatan daya yang besar dari baterai tetapi lebih rendah dari kapasitor konvensional, dan memiliki kepadatan energi yang lebih besar dari kapasitor konvensional tetapi lebih rendah dari baterai seperti pada Gambar 1 (Halper dan Ellenbogen, 2006).



Gambar 1. Plot Ragone dari perangkat penyimpanan energi elektrokimia (Halper dan Ellenbogen, 2006).

Kapasitor konvensional terdiri dari dua konduktor yang dipisahkan dengan bahan dielektrik. Bila voltase diaplikasikan pada kapasitor, muatan berlawanan menumpuk di permukaan masing-masing elektroda. Konduktor tersebut

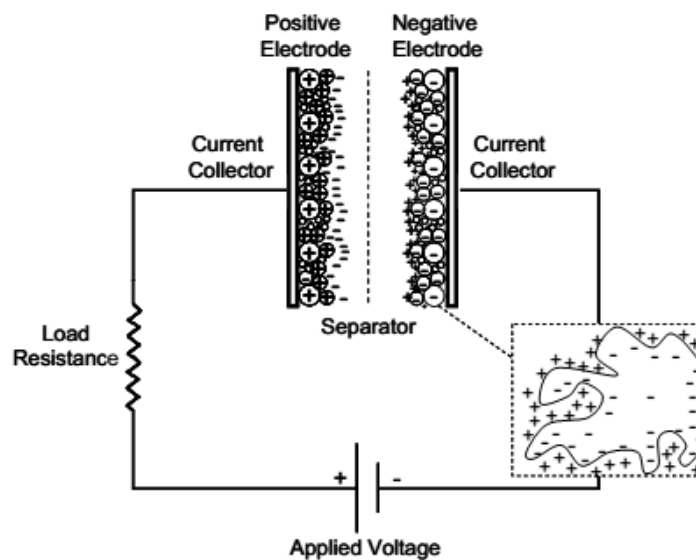
terdipisahkan oleh bahan dielektrik, sehingga menghasilkan medan listrik yang memungkinkan kapasitor menyimpan energi. Kapasitansi (C) didefinisikan sebagai rasio muatan (Q) terhadap tegangan (V) (Halper dan Ellenbogen, 2006).



$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{D} \quad (2)$$

Nilai kapasitansi (C) pada kapasitor berbanding lurus dengan luas permukaan A dari setiap elektroda dan berbanding terbalik dengan jarak (D) antara elektroda. Sedangkan ϵ_r adalah konstanta dielektrik medium dan ϵ_0 adalah permitivitas vakum ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m) (Halper dan Ellenbogen, 2006).



Gambar 2. Skema kapasitor elektrokimia (Halper dan Ellenbogen, 2006).

Gambar 2 menjelaskan tentang skema dari kapasitor elektrokimia, dimana superkapasitor bekerja berdasarkan prinsip dasar yang sama dengan kapasitor konvensional. Namun menggabungkan elektroda dengan luas area permukaan yang jauh lebih tinggi dan bahan dielektrik yang lebih tipis yang mengurangi jarak antara elektroda (Halper dan Ellenbogen, 2006). Ketika gaya gerak listrik

di pelat logam, muatan menyebabkan elektroda menarik ion muatan lawanan. Oleh karena itu, setiap elektroda karbon akhirnya memiliki muatan pada permukaannya (Yassine dan Fabris, 2017).



2.2 Karbon Aktif

Karbon aktif adalah istilah umum dalam bahan karbon berpori tinggi, struktur formulanya tidak mudah ditentukan bahkan dengan analisis kimia). Volume pori-pori dalam karbon aktif umumnya lebih besar dari 0,2 ml/g, dan luas permukaan internal umumnya lebih besar dari 400 m²/g yang diukur dengan metode BET. Lebar pori-pori bervariasi dari 3 Å sampai beberapa ribu angstrom, dan berdasarkan ukuran pori umumnya diklasifikasikan menjadi 3 tipe, yakni karbon makropori (500-20.000 Å), karbon mesopori (100-500 Å) dan karbon mikropori (8-100 Å) (McDougall, 1991).

Karbon aktif memiliki bentuk mikrokristalin dan non-grafit dengan struktur berpori yang telah diproses untuk mengembangkan porositas internalnya. Karbon aktif memiliki porositas tinggi, luas permukaan yang luas, dan tingkat reaktivitas permukaan yang tinggi. Luas permukaan spesifiknya yang besar (sekitar 500-2000 m²/g) adalah sifat fisik karbon aktif yang paling penting yang memungkinkan penyerapan fisik gas atau uap air dan zat terlarut atau terdispersi dari cairan (Mohammad-Khah dan Ansari, 2009). Menurut Ariyani dkk (2017), ada 3 tahapan dalam pembuatan karbon aktif, yaitu:

1. proses dehidrasi adalah proses penghilangan air pada bahan baku. Bahan baku dipanaskan sampai temperatur 170 °C.
2. proses karbonisasi adalah proses pembakaran bahan baku dengan menggunakan udara terbatas dengan temperatur udara antara 300 °C sampai 900 °C sesuai dengan kekerasan bahan baku yang digunakan. Proses ini

sebabkan terjadinya penguraian senyawa organik yang menyusun bahan baku membentuk metanol, uap asam asetat, tar, dan hidrokarbon.



Material padat yang tertinggal setelah proses karbonisasi adalah karbon dalam bentuk arang dengan permukaan spesifik yang sempit.

3. arang yang dihasilkan melalui proses karbonisasi bahan baku, sebagian besar pori-porinya masih tertutup oleh hidrokarbon, tar dan komponen lain, seperti abu, air, nitrogen, dan sulfur, sehingga keaktifannya atau daya serapnya rendah. Untuk meningkatkan daya serap arang, maka bahan tersebut dapat diubah menjadi arang aktif melalui proses aktivasi. Pada prinsipnya arang aktif dapat dibuat dengan dua cara, yaitu cara kimia dan cara fisika. Menurut Lempang (2014), mutu arang aktif yang dihasilkan sangat tergantung dari bahan baku yang digunakan, bahan pengaktif, suhu dan cara pengaktifannya.

a. proses aktivasi fisika, biasanya menggunakan oksidator lemah, misalnya uap air, gas CO_2 , N_2 , O_2 dan gas pengoksidasi lainnya. Pada proses ini tidak terjadi oksidasi terhadap atom-atom karbon penyusun arang, akan tetapi oksidator tersebut hanya mengoksidasi komponen yang menutupi permukaan pori arang. Prinsip aktivasi ini dimulai dengan mengalir gas ringan seperti uap air, CO_2 , atau udara ke dalam retort yang berisi arang dan dipanaskan pada suhu $800 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Lempang, 2014).

b. proses aktivasi kimia merujuk pada pelibatan bahan-bahan kimia atau reagen pengaktif. Aktivasi cara kimia pada prinsipnya adalah perendaman arang dengan senyawa kimia sebelum dipanaskan (Lempang, 2014).

Bahan kimia yang dapat digunakan sebagai aktivator karbon aktif

antaranya CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_3 , H_2SO_4 (Sahira dkk., 2013), HNO_3 , H_2O_2 , NH_4OH (XiangLan dkk., 2010), H_3PO_4 (Nurdiati dan Astuti, 2015), NaOH (Ariyani dkk., 2017), ZnCl_2 dan HCl (Gumelar dkk., 2015).



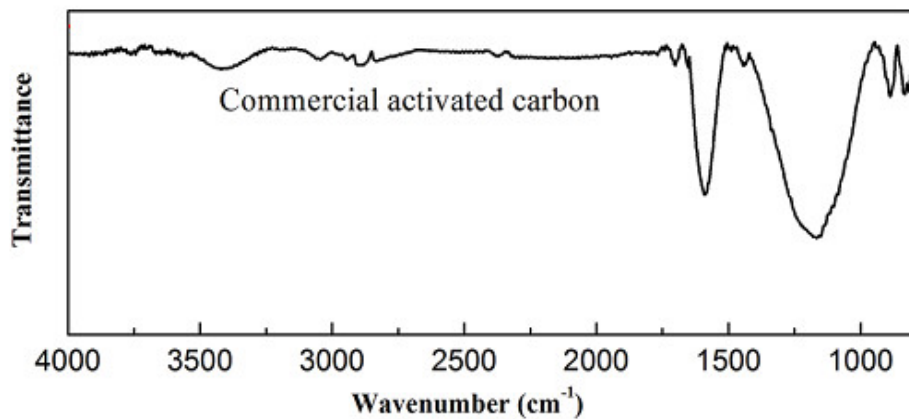
Hessler (1951) dan Smith (1992) dalam Ariyani dkk (2017) menjelaskan bahwa unsur-unsur mineral akan terlepas karena aktivator masuk diantara plat heksagonal dari kristalit karbon dan memisahkan permukaan yang mula-mula tertutup sehingga saat pemanasan dilakukan, senyawa kontaminan yang berada dalam pori karbon menjadi lebih mudah terlepas. Hal ini menyebabkan luas permukaan yang aktif bertambah besar

Sudrajat dan Pari (2011) menjelaskan kualitas karbon aktif tergantung dari jenis bahan baku, teknologi pengolahan, cara pengerjaan dan ketepatan penggunaannya. Oleh karena itu, bagi produsen karbon aktif yang perlu diketahui adalah kualitas apa yang ingin dihasilkan dengan menggunakan bahan baku yang ada. Indonesia telah membuat standar mutu karbon aktif menurut Standar Industri Indonesia yaitu SII 0258-79 yang kemudian direvisi menjadi SNI 06-3730-1995 pada Tabel 1 berikut ini.

Tabel 1. Standar Kualitas Karbon Aktif menurut SNI 06-3730-1995

Uraian	Persyaratan Kualitas	
	Butiran	Serbuk
Senyawa mudah menguap pada pemanasan 950 °C	Maksimal 15 %	Maksimal 25 %
Kadar air	Maksimal 4,5 %	Maksimal 15 %
Kadar abu	Maksimal 2,5 %	Maksimal 15 %
Bagian yang tidak mengarang	-	-
Daya serap terhadap Iodin	Minimal 750 mg/g	Minimal 750 mg/g
Daya serap terhadap benzena	Minimal 25 %	-
Daya serap terhadap metilen biru	Minimal 60 mg/g	Minimal 120 mg/g





Gambar 3. Spektrum FTIR Karbon Aktif Komersial (Shu dkk., 2017).

Gambar 3 menjelaskan spektrum FTIR dari material karbon aktif komersial, dimana pada serapan 3200 dan 3500 cm^{-1} menunjukkan gugus O-H. Serapan pada daerah 2920 cm^{-1} menunjukkan vibrasi regangan dari gugus alifatik $-\text{CH}_2-$. Serapan pada daerah 1500 dan 1750 cm^{-1} menunjukkan deformasi ikatan C=O seperti sistem konjugasi C=O atau regangan C-O pada gugus karboksil. Serapan pada daerah 1200 cm^{-1} menunjukkan regangan C-O dari karboksilat dan eter (Shu dkk., 2017).

2.3 Tempurung Kemiri sebagai Sumber Karbon Aktif

Bahan baku yang sering digunakan untuk memproduksi karbon aktif sebagian besar berasal dari minyak bumi dan batubara karena memiliki luas permukaan spesifik dan volume pori-pori yang besar dalam matriks karbonnya (Mendez dkk, 2008; Cuhadaroglu and Uygun, 2008), tetapi karena ketersediaannya yang terbatas dan tidak dapat didaur ulang, maka diperlukan

alternatif lain yang berpotensi memproduksi karbon aktif.

Biomassa lignoselulosa merupakan bahan baku potensial yang dapat digunakan dalam sintesis material karbon berpori. Biomassa lignoselulosa terdiri



dari tiga komponen utama yang membentuk dinding selnya yaitu selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Lignin mengandung 61 % elemen karbon yang lebih banyak dibandingkan dengan sedangkan selulosa dan hemiselulosa masing-masing memiliki 42 % dan 40 % (Darmawan dkk., 2016).

Menurut Sudrajat dan Pari (2011) bahan baku yang dapat digunakan adalah limbah perkebunan seperti tempurung kelapa, tempurung kelapa sawit, kulit buah kopi, sekam padi, tempurung biji karet, tempurung kemiri dan lain-lain. Bahan-bahan tersebut mempunyai karakteristik yang lebih baik dibandingkan dengan bahan non biomas atau fosil.

Kemiri adalah tanaman yang berasal dari Hawaii. Tanaman ini kemudian menyebar ke seluruh negara, termasuk Indonesia. Di Indonesia, kemiri bisa tumbuh subur dan menjadi komoditas dalam negeri maupun luar negeri. Bagian tanaman yang paling banyak dimanfaatkan adalah bijinya karena digunakan sebagai bahan masakan (Arlene dkk., 2010). Menurut kementerian pertanian (2003) dalam Tambunan dkk (2014) kemiri mempunyai 2 lapis kulit yaitu kulit buah dan tempurung, dan dari setiap kilogram biji kemiri akan dihasilkan 30 % inti dan 70 % tempurung. Pada umumnya masyarakat menjadikan tempurung kemiri sebagai limbah, tetapi sebenarnya mempunyai kegunaan yang cukup bermanfaat sebagai bahan baku pada pembuatan arang aktif.



4. Tempurung kemiri (*Aleurites moluccana* (L.) Willd) (Halimah, 2016).



Menurut ITIS (2018), tata nama Kemiri (*Aleurites moluccana*) adalah sebagai berikut:

Kingdom : Plantae
Divisi : Tracheophyta
Kelas : Magnoliopsida
Subkelas : Rosidae
Ordo : Malpighiales
Famili : Euphorbiaceae
Genus : *Aleurites*
Spesies : *Aleurites moluccana* (L.) Willd.

Tempurung kemiri memiliki kandungan lignin yang tinggi. Sehingga dengan tingginya kandungan lignin dalam tempurung kemiri dapat memberikan hasil yang sama tinggi untuk karbon aktifnya. Adapun kadar untuk masing-masing senyawa dalam kemiri ditunjukkan oleh Tabel 2 (Darmawan dkk., 2016).

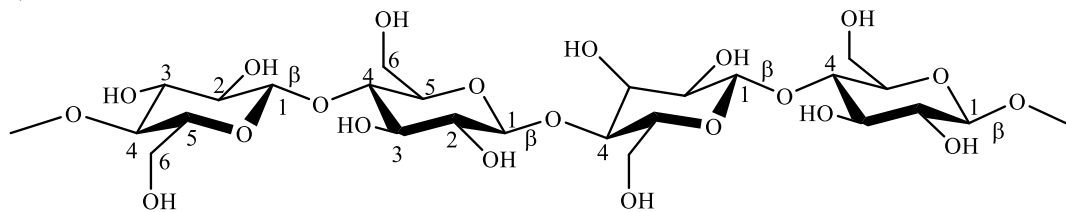
Tabel 2. Komposisi kimia tempurung kemiri (*Aleurites moluccana* (L.) Willd.) (Darmawan dkk., 2016)

Komposisi kimia	Kadar (%)
Selulosa	25,77
Hemiselulosa	28,73
Total lignin	36,02
Klason	36,00
Lignin terlarut asam	0,02
Alkohol – benzena terlarut	8,53

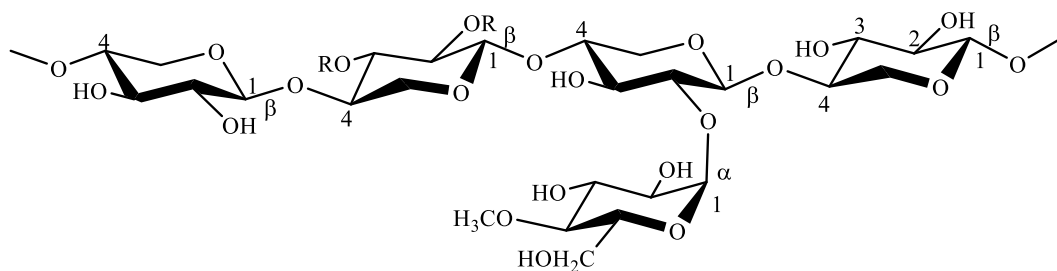


Lignoselulosa adalah makromolekul yang tersusun dari tiga komponen yakni lignin, hemiselulosa dan selulosa, bersama dengan mineral-mineral anorganik. Selulosa adalah komponen polisakarida yang tersusun dari kombinasi linear molekul glukosa yang terhubung melalui ikatan $\beta(1\rightarrow4)$ glikosida seperti Gambar 5a. Polimer ini memiliki derajat polimerisasi yang tinggi mencapai 10.000 (Anca-Couce, 2016).

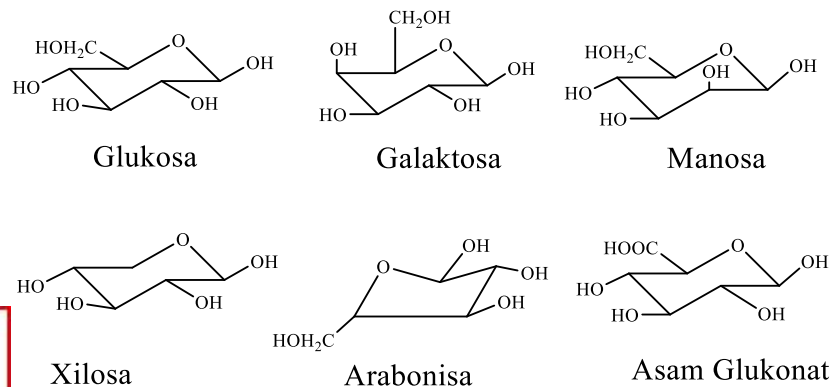
a) Selulosa



b) Xilan (Hemiselulosa)



c) Monosakarida



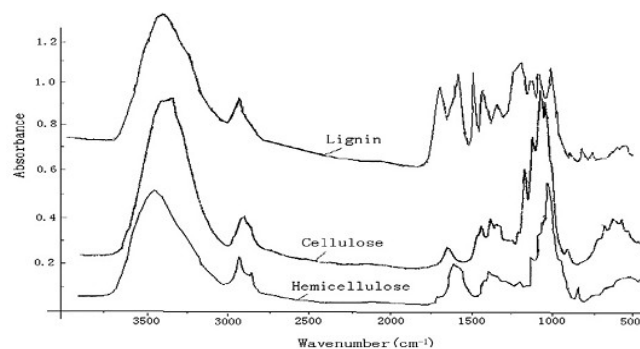
5. Struktur dari (a) Selulosa, (b) Xilan dan (c) tipe-tipe monosakarida sebagai pembentuk hemiselulosa (Anca-Couce, 2016)



Hemiselulosa adalah kompleks polisakarida yang tersusun dari gula pentosa (yakni xilosa dan arabinosa) dan gula heksosa (manosa, galaktosa glukosa, ramnosa atau asam glukonat) seperti pada Gambar 5c. Hemiselulosa bersifat amorf dan memiliki derajat polimerisasi yang rendah yaitu 50 – 200. Makromolekul xilan pada Gambar 5b, merupakan jenis hemiselulosa pada jenis kayu keras dan glukomanan adalah jenis hemiselulosa pada jenis kayu lunak.

Lignin adalah makromolekul dengan kadar fenolic yang tinggi. Struktur lignin tersusun unit-unit dari *p-Coumaryl alcohol*, *Coniferyl* dan *Sinapyl alcohol*. Lignin pada kayu lunak tersusun dari unit-unit *Coniferyl alcohol* (dengan satu gugus metoksi) dan mengandung sedikit *p-Coumaryl alcohol*. Sedangkan lignin pada kayu keras, mengandung unit-unit *sinapyl alcohol* (dengan dua gugus metoksi (Anca-Couce, 2016).

Menurut Yang dkk (2007) gugus fungsional dari ketiga komponen utama tersebut dapat dianalisis menggunakan FTIR. Spektra IR dari selulosa, hemiselulosa dan lignin dapat dilihat pada Gambar 6. Gugus fungsional yang mungkin ada pada tiga komponen biomassa tersebut yakni alkena, ester, aromatik, keton dan alkohol, dimana masing-masing serapannya yaitu OH ($3400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$), C=O ($1765 - 1715 \text{ cm}^{-1}$), C-O-C (1270 cm^{-1}) dan C-O-H (1050 cm^{-1}).



6. Spektrum FTIR dari Makromolekul Lignin, Hemiselulosa dan Selulosa (Yang dkk., 2007)

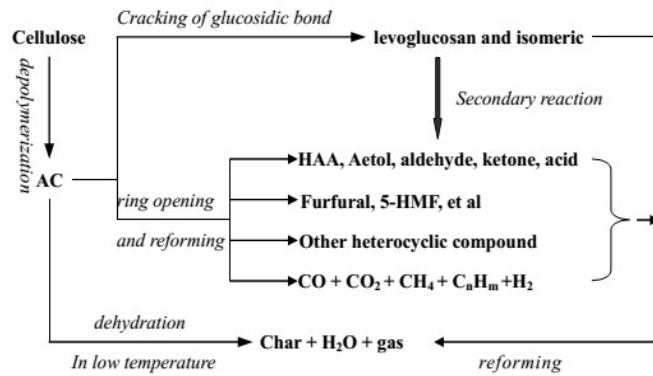


Menurut Yang dkk (2007), hemiselulosa mudah terdegradasi pada rentang suhu 220 – 315 °C, selulosa terdegradasi pada rentang suhu 315 – 400 °C dan lignin akan terdegradasi rentang suhu 150 – 900 °C. Pirolisis dari biomassa Lignin, Hemiselulosa dan Selulosa menghasilkan H₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, senyawa volatil lain dan uap air. Karbon aktif tempurung kemiri dibuat melalui proses karbonisasi dan aktivasi kimia. Suhu karbonisasi memiliki pengaruh paling besar terhadap kualitas karbon aktif selama proses pengaktifan. Setidaknya harus 400 °C untuk memastikan transformasi lengkap senyawa organik (prekursor lignoselulosa) ke dalam struktur *graphene*. Namun, suhu karbonisasi yang digunakan dalam produksi karbon aktif umumnya lebih besar dari 400 °C dan suhu ini berkisar antara 120 °C sampai 1000 °C, sedangkan waktu yang dibutuhkan untuk karbonisasi berkisar 1 jam sampai 14 jam. Skema pirolisis selulosa dapat dilihat pada Gambar 7.

Tahap awal pirolisis selulosa, dimulai dari pembentukan selulosa aktif dibentuk dengan disertai pengurangan derajat polimerisasi selulosa. Jika suhu reaksi rendah, selulosa aktif akan berubah menjadi arang melalui dehidrasi. Ketika suhu naik lebih tinggi, selulosa aktif terdekomposisi oleh dua reaksi kompetitif, (1) memutuskan ikatan glukosidik atau (2) membuka dan mereformasi cincin piran. Mekanisme (1) pemutusan ikatan ikatan glukosida akan menghasilkan senyawa *levoglucosan* (LG) dan gula anhidrat. Pada saat yang sama mekanisme (2) terjadi pembukaan cincin struktural asetal dan pemutusan ikatan C-C internal dalam cincin piran akan membawanya ke dalam pembentukan hidroksil-

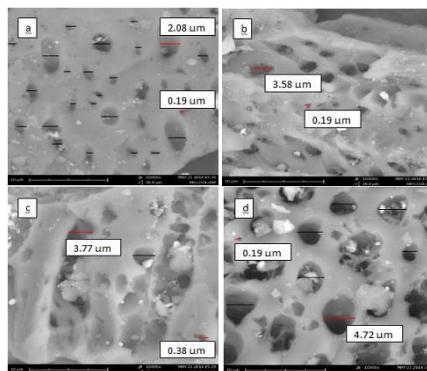
ida (HAA), asetal, furfural, karbon dioksida dan senyawa kecil lainnya. anhidrat akan mengalami dekomposisi sekunder mirip seperti mekanisme (1) dkk., 2004)





Gambar 7. mekanisme pirolisis selulosa (Yan-fen dkk., 2004)

Bahan kimia yang dapat digunakan sebagai aktivator karbon diantaranya KOH, NaOH, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, ZnCl₂ (Montoya dan Petriciolet, 2012). Leimkuehler (2010) melaporkan aktivator KOH bekerja maksimal dalam kondisi operasi suhu 700-800 °C dengan waktu 1 jam dan perbandingan KOH:C sekitar 3:1. Menurut Hessler (1951) dalam Esterlita dan Herlina (2015), aktivator ZnCl₂ dapat menghasilkan karbon aktif yang memiliki mikropori maksimum pada kondisi operasi suhu < 500 °C dengan perbandingan berat ZnCl₂:C adalah 2:1. Sedangkan, aktivator H₃PO₄ dapat menghasilkan karbon aktif yang memiliki mikropori maksimum pada kondisi operasi suhu < 450 °C dengan perbandingan persen berat H₃PO₄ : C sekitar 29-52 %.



8. Morfologi permukaan karbon aktif termpurung kemiri dengan variasi suhu aktivasi a) 300 °C, b) 400 °C, c) 500 °C dan d) 600 °C dengan perbesaran 10.000 x (Nurdiati dan Astuti, 2015).



Nurdiati dan Astuti (2015) melaporkan pembuatan karbon aktif tempurung kemiri dengan aktivasi kimia menggunakan larutan H_3PO_4 2,5 % dengan temperatur 600 °C memiliki banyak pori, dimana ukuran pori terkecil yang diperoleh dari hasil pengukuran secara manual yaitu 0,19 μm dan ukuran pori terbesar 4,72 μm seperti pada Gambar 8.

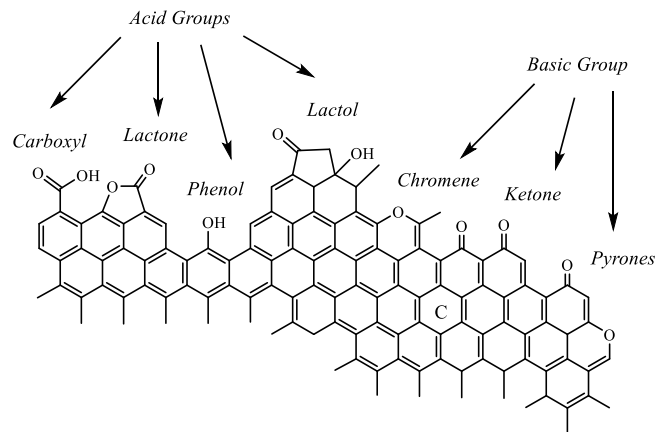
2.4 Pengembangan material *Nitrogen-Doped Carbon (NDC)*

Béguin and Frackowiak (2010) menjelaskan bahwa indikator kemampuan penyimpanan energi yang tinggi pada suatu kapasitor ditentukan oleh nilai kapasitansi spesifiknya. Salah satu cara untuk meningkatkan nilai kapasitansi spesifik adalah dengan memanfaatkan efek pseudokapasitansi yang tergantung pada sifat fungsional permukaan karbon dengan adanya spesies elektroaktif seperti logam atau oksida logam transisi, nitrida atau senyawa polimer penghantar (*conducting polymers*) yang disisipkan (*deposited*) pada permukaan karbon aktif.

Material karbon memiliki beberapa kelompok fungsional yang berbeda di permukaannya, bergantung pada sumber dan proses karbonisasinya. Sejumlah besar penelitian berfokus pada memodifikasi permukaan dari karbon aktif dengan heteroatom seperti N, B, P, S, O dan Fe (Yu dkk., 2010; Ma dkk., 2017). Jenis dan kuantitas unsur-unsur atau kelompok fungsional menentukan karakter asam atau basa permukaan karbon aktif.

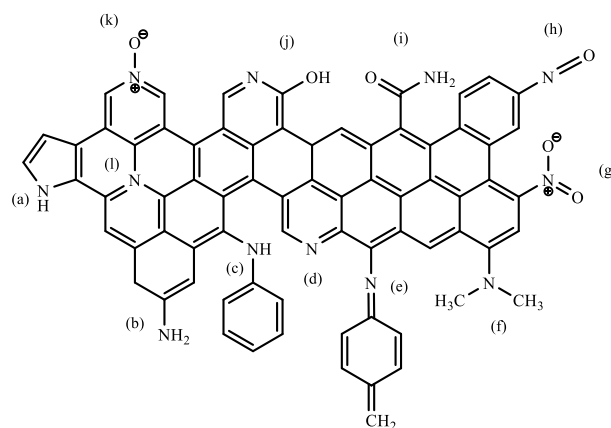
Wulandari (2017) melaporkan tentang modifikasi permukaan karbon aktif tempurung kemiri dengan HNO_3 mampu meningkatkan gugus fungsional asam permukaan karbon aktif daripada karbon yang tidak dimodifikasi. Sifat permukaan karbon aktif berkaitan erat dengan gugus fungsional oksigen pada permukaannya seperti pada Gambar 9 (Shafeeyan dkk., 2010).





Gambar 9. Beberapa spesies gugus fungsional berbasis oksigen pada permukaan karbon aktif (Shafeeyan dkk., 2010).

Sifat kebasaaan karbon aktif dapat disebabkan oleh resonansi elektron π pada cincin aromatik karbon dan adanya gugus fungsional basa seperti gugus fungsional nitrogen (Shafeeyan dkk., 2010). Doping nitrogen secara efektif dapat memperbaiki kelemahan permukaan karbon terhadap elektrolit dan meningkatkan kapasitansi spesifik dengan efek pseudokapasitansi. Struktur pori dari material *Nitrogen-Doped Carbon* dapat meningkatkan luas permukaan spesifik dan membantu pengangkutan ion ke bagian dalam bahan elektroda (Xu dkk., 2017).

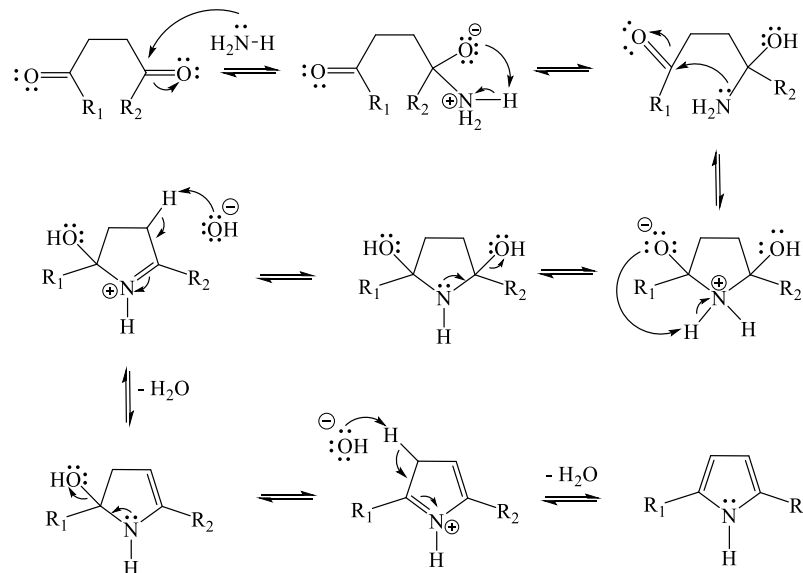


- | | | |
|----------------------------|---------------------------|------------------------------|
| <i>a = Pyrrole</i> | <i>e = Imine</i> | <i>i = Amide</i> |
| <i>b = Primary Amine</i> | <i>f = Tertiary Amine</i> | <i>j = Pyridone</i> |
| <i>c = Secondary Amine</i> | <i>g = Nitro</i> | <i>k = Pyridine-N-Oxide</i> |
| <i>d = Pyridine</i> | <i>h = Nitroso</i> | <i>l = Quarternary Amine</i> |

10. Beberapa spesies gugus fungsional berbasis nitrogen pada permukaan karbon (Shafeeyan dkk., 2010).



Keberadaan gugus N dapat juga meningkatkan stabilitas termal karbon (Xue dkk., 2012), dan meningkatkan kerapatan elektron π dan kebasaan dari permukaan karbon (Goto dkk., 2015) sehingga dapat diaplikasikan dalam bidang industri untuk adsorpsi gas buang CO₂ (Alabadi, dkk., 2016; Geng, dkk., 2016), adsorpsi logam berat (Cao dkk., 2016), superkapasitor (Torres dkk., 2015), katalisator (Mabena dkk., 2011) dan sebagainya. Gugus fungsional nitrogen pada permukaan NDC meliputi amida, imida, laktam, pirol dan piridin seperti pada Gambar 10 (Shafeeyan dkk., 2010). Reaksi pembentukan amina, pirol dan piridin dapat dijelaskan melalui beberapa tahapan reaksi seperti pada Gambar 11 – 16.



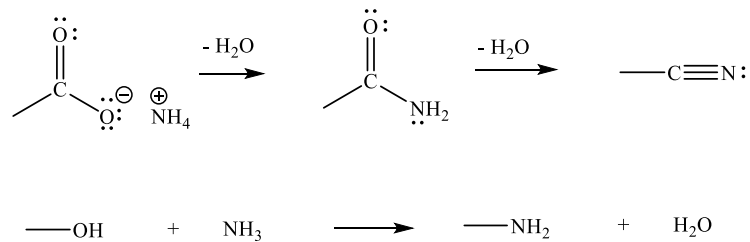
Gambar 11. Skema reaksi siklisasi Paal-Knorr non katalitik dari 1,4-dikarbonil dengan ammonium hidroksida dalam larutan berair ($R_3 = H$ atau Alkil) (Cho dkk., 2015).

Gambar 11 menjelaskan pembentukan gugus fungsional pirol pada permukaan *Nitrogen-Doped Carbon* melalui mekanisme reaksi Paal-Knorr.

Reaksi ini didasarkan pada serangan amina untuk memprotonasi gugus karbonyl untuk membentuk hemiaminal, kemudian gugus amina menyerang gugus karbonyl lain pada permukaan karbon untuk membentuk turunan

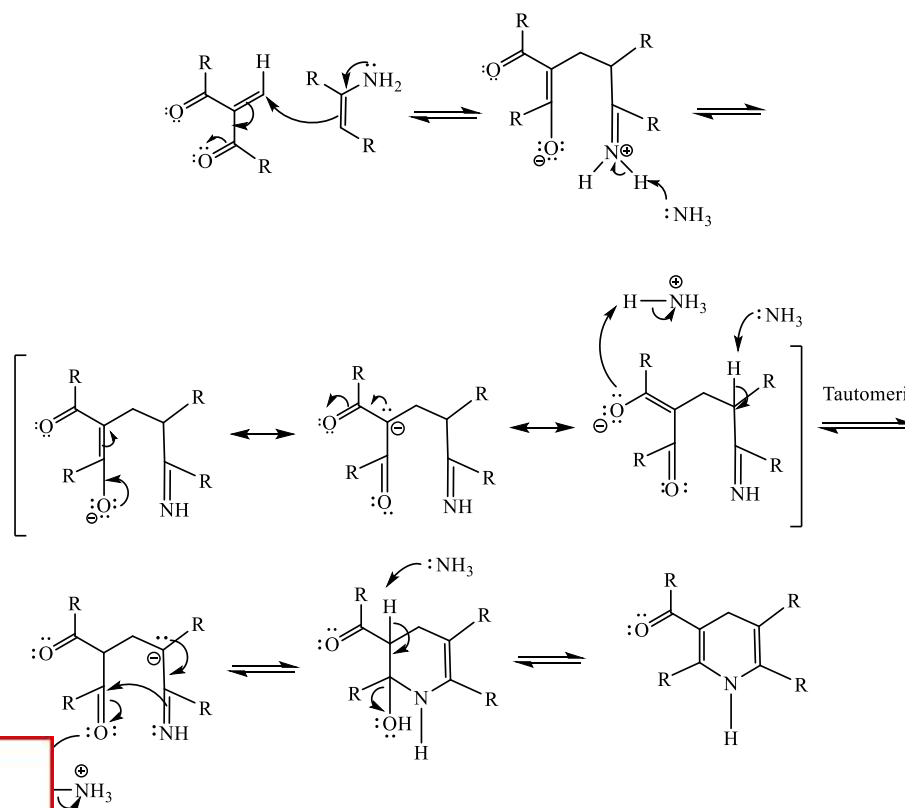


2,5-dihidroksitetrahidropirol dan dilanjutkan dengan hidrasi untuk menghasilkan pirol tersubstitusi (Tzankova dkk., 2018).



Gambar 12. Reaksi gugus fungsional oksigen (alkohol dan karboksilat) dengan ammonia (Stöhr dkk., 1991).

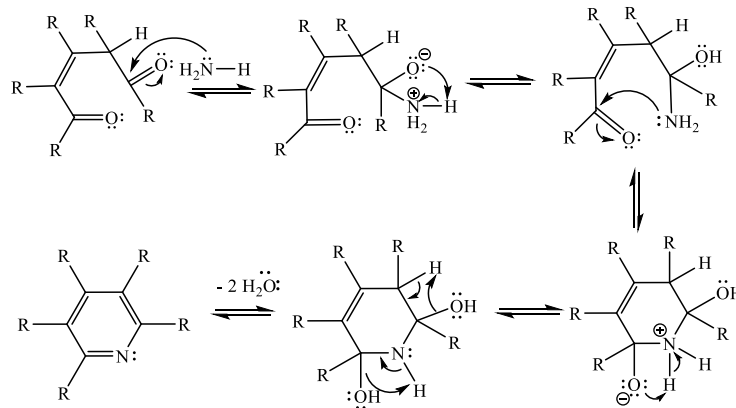
Berdasarkan reaksi pada Gambar 12, garam ammonium terbentuk dari perlakuan asam karboksilat dengan NH_3 , dilanjutkan dengan dehidrasi termal untuk membentuk senyawa turunan amida dan nitril. Sedangkan gugus fungsional amina dihasilkan dari reaksi gugus fungsional oksigen (alkohol) dengan ammonia.



13. Mekanisme reaksi sintesis piridin dari 1,3-dikarbonil tak jenuh dengan Enamina (Metode Hantzsch) (Alnomsy, 2016)



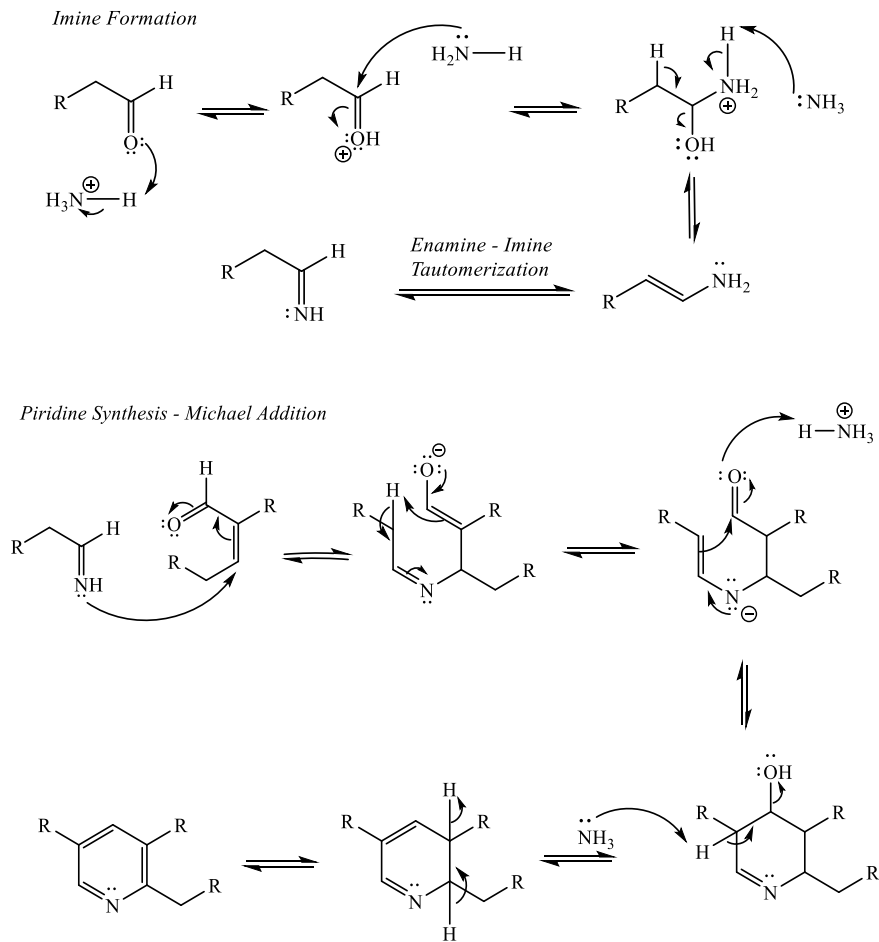
Gambar 13 menjelaskan tentang bagaimana gugus fungsional N-Piridin pada *Nitrogen-Doped Carbon* dihasilkan melalui Metode Hantzsch. Reaksi pembentukan piridin dapat terjadi melalui mekanisme adisi Michael, dimana enamina mengadisi 1,3-dikarbonil tak jenuh, dilanjutkan dengan siklisasi dan dihasilkan senyawa turunan 1,4-dihidropiridin tersubstitusi (Alnomsy, 2016).



Gambar 14. Mekanisme reaksi sintesis piridin dari 1,5-dikarbonil tak jenuh dengan ammonia (Alnomsy, 2016; Henry, 2004).

Gambar 14 menjelaskan tentang bagaimana gugus fungsional N-Piridin pada *Nitrogen-Doped Carbon* dihasilkan melalui Metode adisi Michael, piridin tersubstitusi dapat disintesis dari 1,5-dikarbonil tak jenuh dengan ammonia dan melepaskan 2 molekul air. Henry (2004) melaporkan sintesis piridin dari senyawa 1,5-dikarbonil dengan ammonia dan menghasilkan senyawa turunan 1,4-dihidropiridin tersubstitusi, dilanjutkan dengan oksidasi untuk menghasilkan senyawa aromatik.





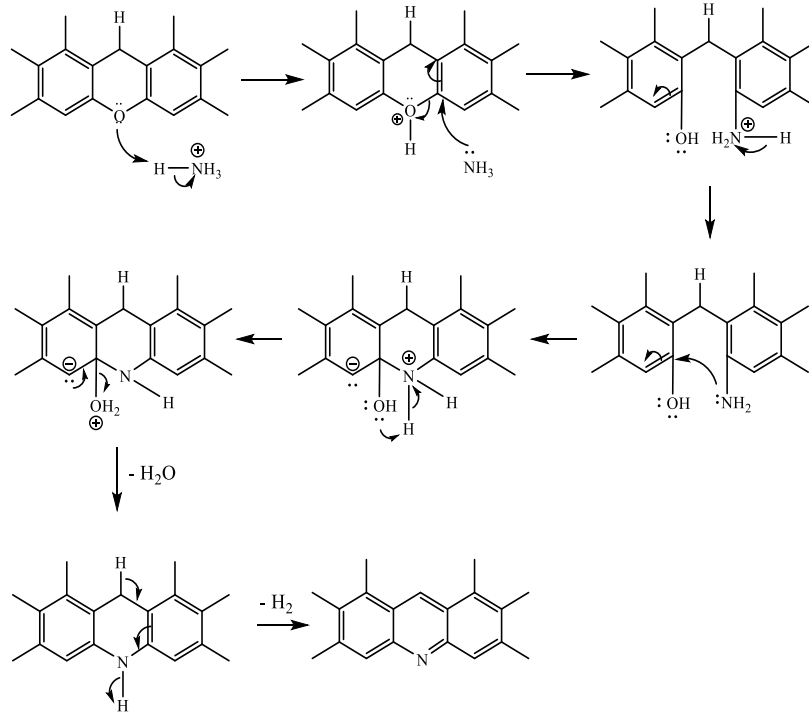
Gambar 15. Mekanisme reaksi sintesis piridin tersubstitusi dengan Metode Chichibabin (Li, 2009; Alnomtsy, 2016)

Gambar 15 menjelaskan tentang bagaimana gugus fungsional N-Piridin pada *Nitrogen-Doped Carbon* dihasilkan melalui Metode Chichiabin. Piridin dihasilkan dari reaksi kondensasi dari gugus aldehid, keton atau α , β - karbonil tak jenuh dengan ammonia atau turunan lainnya. Reaksi antara gugus aldehid karbon aktif dengan ammonia akan menghasilkan senyawa turunan enamina yang bertautomeri dengan imina. Melalui reaksi adisi Michael, imina akan mengadisi turunan α,β -karbonil tak jenuh dari permukaan karbon aktif lain untuk

hasilkan piridin tersubstitusi. Gambar 16 menjelaskan tentang gugus al oksigen seperti eter pada dapat digantikan oleh -NH- dalam reaksi



dengan NH_3 , dilanjutkan dengan dehidrogenasi menghasilkan N-piridin dipinggir cincin karbon (Stöhr dkk., 1991).



Gambar 16. Reaksi konversi gugus fungsional oksigen (seperti eter) dengan ammonia menghasilkan piridin (Stöhr dkk., 1991).

Karbon yang didoping N dapat dibuat dengan beberapa metode seperti pirolisis menggunakan prekursor yang mengandung N, metode *Ammonia treatment*, metode *Heat treatment* dari bahan berbasis karbon di bawah atmosfer NH_3 (Li dkk., 2018), metode *pre-oxidation and amination* (Chen dkk., 2014), metode *chemical vapour deposition* dengan benzilamin sebagai sumber N (Sandoval dkk., 2018), metode *Hydrothermal* graphene oksida dengan ammonia (Song dkk., 2017) dan lain-lain. Penelitian terkait mengenai pengembangan

Nitrogen-Doped Carbon dapat dilihat pada Tabel 3.



Tabel 3. Analisis sifat elektrokimia beberapa material *Nitrogen-Doped Carbon*

Material	N (wt%)	S (m ² /g)	Elektroda	Elektrolit	C _s (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)	Referensi
<i>Nitrogen-Doped Porous Carbon Lecithin</i>	> 9.2		80 wt% karbon aktif, 10 wt% <i>carbon black</i> dan 10 wt% PTFE/C ₂ H ₅ OH	KOH	285 pada 0,5 A/g	21,6	500	Demir dkk (2017)
<i>Carbon microfibers</i>	-	115	-	KOH	196 pada 5 mV/s 92 pada 300 mV/s	≈ 22.7 μWh/cm ²	≈ 10.26 mW/cm ²	Liu dkk (2016)
Petroleum Coke	4	1875	95 wt% karbon aktif, dan 5 wt% PTFE	KOH	99	-	-	Zhang dkk (2016)
<i>Nitrogen-Doped Carbon monolith</i>	11.89	679	Nickel foam terlapis karbon aktif	KOH	246	-	-	Wang dkk (2012)
<i>Activated Carbon Fibers/PANI</i>	4	2300	85 wt% karbon aktif, 10 wt% <i>acetylene black</i> dan 5 wt% PTFE	TEMA-BF ₄ /PC	28	-	-	Torres dkk (2014)
<i>Nitrogen-Doped Graphene Oxide</i>	6.8 – 8	-	80 wt% karbon aktif, 10 wt% <i>acetylene black</i> dan 10 wt% PTFE/DMF	KOH	217 pada 1 A/g	-	-	Xie dkk (2015)
<i>Commercial Activated Carbon</i>	> 4.5	1056 ~1700	85 wt% karbon aktif, 10 wt% <i>acetylene black</i> dan 5 wt% PTFE	H ₂ SO ₄	176	-	-	Laheäär dkk (2014)
	2 – 7.5	-	80 wt% karbon aktif, 10 wt% <i>carbon black</i> dan 10 wt% PTFE/H ₂ O	KOH	413 pada 2 mV/s	12.85	25	Li dkk (2017)



Lanjutan dari Tabel 3. Analisis sifat elektrokimia beberapa material *Nitrogen-Doped Carbon*

Material	N (wt%)	S (m ² /g)	Elektroda	Elektrolit	C _s (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)	Referensi
HMTA	-	466	70 wt% karbon aktif, 20 wt% <i>carbon black</i> dan 10 wt% PVDF	LiPF ₆ /EC/DMC	1420 mAh/g pada 0.1 mV/s	-	-	Xing dkk (2016)
<i>Nitrogen-Doped Carbon Paper</i>	5.24	86.7	-	LiPF ₆ /EC/DMC	329.8 mAh/g pada 0.5 A/g	-	-	Zhang dkk (2017)
<i>Silk Fibers</i>	1.9	1927	Material aktif karbon : karbon koloid (3 : 1)	KOH	330 pada 0.5 A/g	7.4	90.1	Zou dkk (2018)
<i>Nitrogen-Doped Graphene Sheets</i>	-	630.6	-	-	144.9 pada 0.5 A/g	80.5 – 55.3	558 – 16680	Qiu dkk (2011)
<i>NAC-Waste particleboard</i>	2.38	1758	87 wt% karbon aktif, 10 wt% <i>carbon black</i> dan 3 wt% PTFE/C ₂ H ₅ OH	KOH	263 pada 0.05 A/g 228 pada 10 A/g	-	-	Shang dkk (2013)
<i>Porous N-doped hollow Carbon Spheres</i>	6.7	213	85 wt% karbon aktif, 10 wt% <i>acetylene black</i> dan 5 wt% PTFE	KOH	213 pada 1 A/g	-	-	Han dkk (2014)
<i>N-Enriched Carbon</i>	7.59	915	80 wt% karbon aktif, 10 wt% <i>acetylene black</i> dan 10 wt% PVDF	H ₂ SO ₄	182 pada 2 mV/s	-	-	Gao dkk (2018)

DF = Polyvinylidene Fluoride, PTFE = Polytetrafluoroethylene, DMF = Dimethylformamide, NAC = Nitrogen Activated Carbon, EC = Ethylene Carbonate, DMC = Dimethyl Carbonate, HMTA = Hexamethylenetetramine, I TEMA-BF₄/PC = thylmethylammonium tetrafluoroborate/propylene carbonate

