

Sintesis Nanokomposit Oksida Logam Transisi Biner (CuO-ZnO)/*Reduced Graphene Oxide* sebagai Material Elektroda Superkapasitor

**Sugianto Sugianto¹, Ngurah Made D.P.¹, Endah F. Rahayu²,
Didik Aryanto³**

¹Department of Physics, Universitas Negeri Semarang

²Department of Chemistry, Universitas Negeri Semarang

³Research Center for Advance Materials, Badan Riset dan
Inovasi Nasional

sugianto@mail.unnes.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.15294/ka.v5i1.583>

P-ISSN 2961-7448

ABSTRAK

Peningkatan kinerja elektroda ZnO/rGO dilakukan dengan menambahkan oksida logam transisi CuO sehingga dihasilkan elektroda komposit CuO-ZnO/rGO. CuO selain memiliki sifat pseudocapasitif yang baik, juga memiliki konstanta dielektrik dan kapasitansi spesifik teoritis yang tinggi dibanding oksida logam transisi lainnya. Metode hidrotermal satu-langkah berhasil digunakan untuk mensintesis komposit rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) sebagai bahan elektroda untuk superkapasitor. Peran (Cu,Zn)-oksida pada sifat fisik dan elektrokimia komposit diselidiki. Sifat fisik komposit dianalisis dengan difraksi sinar-X (XRD), mikroskop elektron pemindaian (SEM), inframerah transformasi Fourier (FTIR) dan spektroskopi Raman *Spectroscopy*. Analisis SEM menunjukkan partikel Zn-oksida dalam komposit memiliki bentuk berserat dengan benang nano (*nano threads*), bentuk seperti bunga-nano (*nanoflowers-like*) dan bola mikro (*micro-spheres*), sedangkan partikel oksida Cu memiliki bentuk nanoflakes dan oktahedron. Perilaku superkapasitor

komposit sangat terkait dengan struktur mikronya. Sifat elektrokimia komposit (Cu,Zn)-oksida yang berbeda diselidiki melalui pengukuran pengisian-pelepasan galvanostatik (GDC) dalam elektrolit KOH 1M pada kerapatan arus konstan 0,17 A/g. Kehadiran ZnO, CuO, atau CuO-ZnO dalam elektroda dasar rGO dapat meningkatkan kapasitansi spesifik. Sisipan CuO, ZnO atau CuO-ZnO antara lembaran rGO secara signifikan meningkatkan kapasitansi spesifik dan kepadatan energi dari perilaku superkapasitor.

Kata Kunci: Komposit, morfologi, rGO, ZnO dan Cu-oksida

PENDAHULUAN

Tantangan teknologi abad ke-21 diantaranya adalah pengembangan piranti penyimpanan energi berkelanjutan dengan efisiensi tinggi. Upaya mengatasi tantangan ini banyak penelitian telah dilakukan baik tentang konversi, penyimpanan, dan pemanfaatan energi elektrokimia. Dalam konteks energi elektrokimia, superkapasitor menarik perhatian karena penggunaannya secara luas dalam kendaraan listrik hibrida, sistem catu daya darurat, perangkat elektronik *portable*, dan cadangan memori. Superkapasitor pada dasarnya piranti penyimpanan energi yang memiliki kinerja diantara baterai dan kapasitor konvensional. Pada baterai memiliki rapat energi lebih tinggi tetapi rapat dayanya lebih rendah, sementara kapasitor konvensional memiliki rapat daya lebih tinggi tetapi rapat energi lebih rendah. Keuntungan superkapasitor memiliki karakteristik pengisian-pengosongan muatan listrik yang cepat, rapat daya tinggi, dan stabilitas sikliknya baik (Zhang Z et, 2015). Upaya untuk meningkatkan rapat energi superkapasitor agar mendekati kinerja baterai menarik dilakukan.

Superkapasitor dikategorikan menjadi dua jenis berdasarkan mekanisme penyimpanan muatannya, yaitu (i) murni berdasarkan kapasitansi lapisan ganda listrik (EDLC) disebut kapasitansi non-faradik, dan (ii) melalui perilaku *pseudocapacitive* (reaksi faradaik). Kemampuan penyimpanan muatan listrik pada EDLC karena terjadinya adsorpsi spesifik

ionik dari elektrolit, sedangkan pada reaksi pseudocapacitive dikarenakan proses transfer muatan *reversible* yang terjadi pada permukaan material elektroda (Liu C et al, 2010).

Material berbasis karbon (karbon aktif, karbon nanotube, graphene) telah digunakan untuk menghasilkan EDLC, sedangkan elektroda material komposit grafit dicampur dengan oksida logam, sulfida atau polimer konduktor dapat cukup meningkatkan kemampuan penyimpanan energi melalui pseudocapacitance (Sahoo S, 2017). Di antara material berbasis karbon lainnya, yang potensial untuk material elektroda adalah graphene oxide (GO) karena memiliki permukaan spesifik sangat luas dan konduktivitas listrik tinggi (Liu C et al, 2010). Namun, hal yang tidak dapat dihindari yaitu terjadinya aglomerasi graphene dan hambatan penetrasi elektrolit dalam mikropori sehingga membatasi kinerja luasan permukaan elektroda, yang akhirnya menghasilkan kemampuan penyimpanan energi yang cukup rendah (Guo Y et al, 2016). Meskipun elektroda berbasis graphene menunjukkan daya listrik yang baik dan memiliki umur siklus yang panjang, tetapi kapasitansi spesifiknya tergolong rendah dikarenakan susunan lapisan yang membatasi kapasitansi non-faradaic dan kinerja sikliknya (Chen J et al, 2010). Pada mekanisme faradaic, reaksi redoks kapasitif (pseudocapacitance) pada permukaan material GO dapat memberikan kapasitansi spesifik yang tinggi karena adsorpsi/desorpsi ionik oleh permukaan group fungsional. Dengan cara ini, diharapkan komposite oksida logam/GO memiliki energi spesifik relatif tinggi bersinergi dengan kemampuan memberikan daya tinggi dibandingkan dengan material lain yang hanya berbasis EDLC (Zhang Z et al, 2014).

Oksida logam transisi biasanya dicampur dengan GO membentuk komposit oksida logam transisi/GO (Vardhaman V et al, 2018; Ruibin L et al, 2021). Material komposit untuk kapasitor elektrokimia dapat menggabungkan reaksi kapasitif non-faradaic dan faradaic untuk memperoleh energi spesifik dan daya yang tinggi secara bersamaan (Kauppila J et al, 2013). Karena luas permukaan spesifik yang tinggi didukung dengan transfer muatan yang cepat dan karakteristik difusi ionik, nanokomposit berbasis graphene telah menarik banyak perhatian untuk pemanfaatannya dalam konversi energi dan

aplikasi penyimpanan. Nanokomposit oksida logam transisi/GO dapat memberikan efek kombinasi luas permukaan yang tinggi dan konduktivitas listrik yang dapat memfasilitasi transfer elektron cepat dalam elektroda komposit. Selain itu, komposit oksida logam transisi dengan GO dapat juga menghambat aglomerasi lembaran GO, yang dapat juga menjamin paparan luas permukaan yang tinggi. Kapasitansi spesifik yang tinggi berhubungan dengan besar jumlah penyimpanan muatan melalui faradaic dan proses non-faradaic pada antarmuka elektroda/elektrolit.

Oksida logam transisi yang dapat berkontribusi pada pseudocapacitance seperti RuO₂, telah dikenali sebagai material elektroda terbaik untuk superkapasitor. Namun, harganya yang mahal dan toksisitasnya yang tinggi membatasi aplikasi praktis mereka dalam skala besar. Oleh karena itu, pengembangan oksida logam berbiaya rendah dan berlimpah sebagai alternatif sangat diperlukan. ZnO dianggap sebagai material yang menjanjikan untuk superkapasitor karena memiliki sifat pseudokapasitif yang baik, kerapatan energi spesifik yang tinggi, biaya rendah, tidak beracun, ramah lingkungan dan ketersediaannya melimpah.

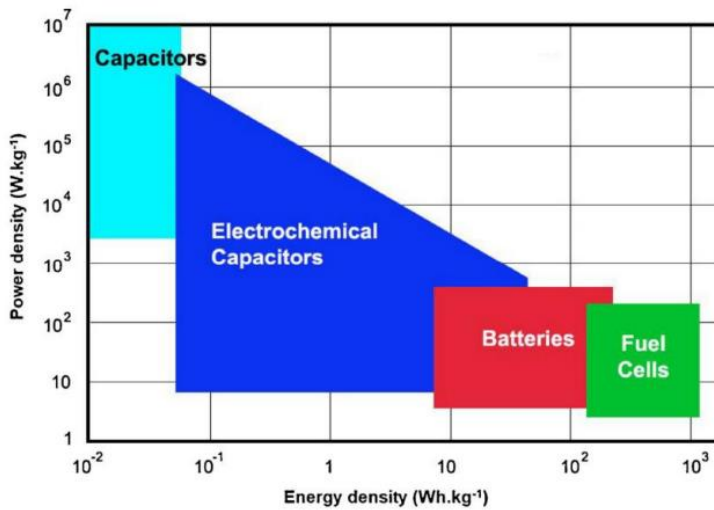
Penelitian terkait fabrikasi elektroda superkapasitor berbasis komposit ZnO/graphene dengan berbagai metode sintesis telah dilaporkan (Udaya et al, 2020), namun hasilnya masih belum optimal. Sehingga upaya meningkatkan kinerja elektroda superkapasitor berbasis oksida logam transisi/graphene terus dilakukan (Vardhaman V et al, 2018). Material graphene mempunyai famili yaitu graphene oxide (GO) dan reduced graphene oxide (rGO). rGO adalah bentuk reduksi dari lembaran GO monomolekuler, sehingga tidak ada kelompok fungsional yang mengandung oksigen karena kelompok-kelompok tersebut telah direduksi. Untuk aplikasi penyimpanan energi dalam skala besar/industri, pemanfaatan rGO adalah pilihan yang baik.

Sintesis nanokomposit ZnO/GO dengan menggunakan metode modifikasi hydrothermal-microwave (Sugianto et al, 2021) dan hasil pengukuran kapasitansi spesifik maupun rapat energi masih rendah. Permasalahan dalam penelitian ini adalah bagaimana kondisi optimal untuk sintesis nanokomposit oksida logam transisi biner (CuO-ZnO)/rGO

yang mampu menghasilkan elektroda superkapasitor dengan kinerja elektrokimia optimal. Optimasi kinerja elektroda ZnO/graphene dilakukan dengan menambahkan oksida logam transisi CuO dan larutan reduksi (*hydrazine*) sehingga dihasilkan elektroda nanokomposit CuO-ZnO/rGO yang mempunyai sifat elektrokimia lebih baik. Dipilihnya CuO selain memiliki sifat pseudocapasitif yang baik, juga memiliki konstanta dielektrik dan kapasitansi spesifik teoritis yang tinggi dibanding oksida logam transisi lainnya. Dengan ditamhakkannya CuO ke dalam komposit ZnO/rGO ini diharapkan juga ikut mencegah terjadinya aglomerasi pada lembaran rGO akibat efek sinergis antar komponen.

Supercapasitor

Superkapasitor adalah perangkat listrik yang telah dikembangkan sebagai sistem penyimpanan energi listrik terbarukan. Superkapasitor terdiri dari empat komponen utama, yaitu kolektor arus, material elektroda yang terdiri dari material elektroaktif, elektrolit dan separator. Separator memungkinkan transfer muatan ion karena sifat permeabilitas ionnya (Ho MY et al, 2014). Pada kapasitor konvensional, separator yang digunakan adalah material dielektrik, yang mencegah perpindahan muatan antar elektroda. Superkapasitor dapat menyimpan jauh lebih banyak energi daripada kapasitor konvensional dan mampu memberikan daya spesifik yang tinggi dibandingkan dengan baterai. Namun, energi spesifiknya yang rendah adalah kendala utama untuk menghasilkan superkapasitor berkinerja tinggi. Korelasi antara energi spesifik dan daya spesifik yang penting dalam sistem penyimpanan energi elektrokimia adalah ditunjukkan pada Gambar 1, yang dikenal sebagai plot Ragone (Azman NHN et al, 2018). Plot Ragone menggambarkan keterbatasan daya yang tersedia dari kapasitor dan baterai. Selain itu, plot Ragone memberikan informasi tentang wilayah kerja optimal dari perangkat penyimpanan energi.



Gambar 1. Plot Ragone dari berbagai sistem penyimpanan energi elektrokimia

Secara umum, superkapasitor dapat dikategorikan menjadi dua jenis: (1) *Electric Double-Layer Capacitors* (EDLC) dan (2) *Pseudocapacitors* (PC). Kapasitor lapisan ganda listrik (EDLC), penyimpanan muatannya melalui mekanisme reaksi elektrostatis di mana muatan positif dan muatan negatif keduanya terakumulasi pada antarmuka elektroda-elektrolit dan membentuk lapisan ganda listrik. Akumulasi muatan menimbulkan kapasitansi. Dalam mekanisme penyimpanan muatan ini, transfer elektron tidak terjadi dan kapasitansi sangat tergantung pada luasan permukaan material elektroda (Bose S et al, 2012). Untuk mendapatkan kapasitansi spesifik yang tinggi, diperlukan luasan permukaan elektroda yang besar seperti material berbasis karbon yaitu karbon nanotube (CNT), karbon aktif, dan graphene (Frackowiak E et al, 2007).

Di sisi lain, *pseudocapacitors* yang biasanya menggunakan oksida logam dan polimer konduktor sebagai material elektroda, mekanisme penyimpanan muatannya secara Faraday. *Pseudocapacitors* juga disebut sebagai superkapasitor redoks yang memiliki energi spesifik lebih tinggi dan dapat menyimpan lebih banyak muatan listrik (Choi H-J et al, 2012) dibandingkan dengan EDLC karena mereka

dapat menyimpan muatan melalui reaksi redoks di sebagian besar material (Snook GA et al, 2010). Namun, *pseudocapacitors* memiliki daya spesifik yang lebih rendah dibandingkan dengan EDLC karena proses reaksi redoks membutuhkan waktu lebih lama (Zhao Z et al, 2015). Untuk superkapasitor berkinerja tinggi, harus memiliki sifat-sifat berikut: rapat energi tinggi dan rapat daya tinggi, kapasitansi spesifik tinggi, dan siklus hidupnya panjang (Zheng Q et al, 2015).

Berbagai upaya telah dilakukan untuk mengatasi kelemahan kinerja superkapasitor ini termasuk menggabungkan kedua jenis superkapasitor yang berbeda mekanisme penyimpanan muatannya, yaitu kapasitor lapisan ganda listrik (EDLC) dan pseudokapasitor menjadi superkapasitor hibrida dengan menggunakan komposit hibrida seperti komposit metal oksida/graphene oxide.

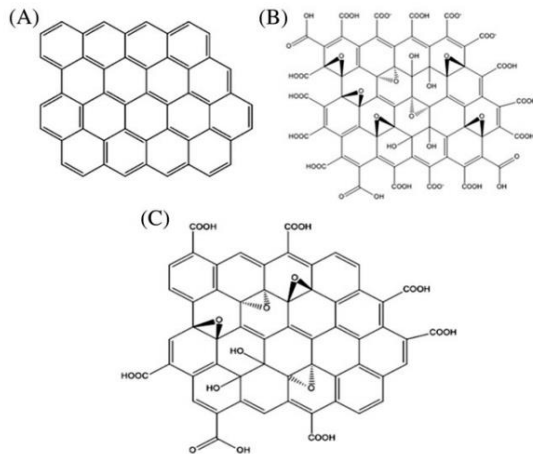
Material Graphene

Keluarga material graphene antara lain, graphene, graphene oxide (GO), dan reduced-graphene oxide (r-GO)

1) Graphene

Graphene adalah material berbasis karbon (Gambar 2a), berstruktur 2-dimensi memiliki luas permukaan spesifik ($2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), konduktivitas listrik yang unggul (6000 Scm^{-1}) (Soojeong L et al, 2012) dan stabilitas kimia yang baik, sehingga menjadikan graphene sangat potensial untuk aplikasi superkapasitor (Choi H-J et al, 2012). Grafena terdiri dari lapisan tunggal atom karbon sp^2 yang tersusun dalam struktur kisi sarang lebah, sedangkan grafit terdiri dari beberapa lapisan graphene yang ditumpuk bersama. Lapisan graphene pada grafit disatukan oleh gaya ikat Van der Waals dan interaksi π - π . Namun, lapisan ini sering menggumpal dan menumpuk satu sama lain sehingga mengurangi luas permukaan efektif. Selain itu, graphene juga mengalami dispersibilitas yang terbatas (Zhou D et al, 2012). Oleh karena itu graphene selalu dimodifikasi untuk mengatasi kelemahan tersebut. Modifikasi graphene dapat dilakukan melalui reaksi kimia dan fungsionalisasi yang mampu meningkatkan kelarutan graphene dan meningkatkan kemudahan proses

untuk meningkatkan interaksi dengan material lain (misal oksida logam).



Gambar 2: Struktur dari: (a) graphene, (b) graphene oxide, dan (c) reduced graphene oxide

2) Graphene Oxide

Pada umumnya, modifikasi graphene melalui oksidasi kimia menghasilkan graphen osida (GO) (Gambar 2b) dengan memasukkan oksigenasi gugus fungsi (karbonil, hidroksil, karboksil dan epoksi) di antara lapisan karbon graphene menggunakan oksidan melalui metode Hummer (Ban FY et al, 2012). Modifikasi dari graphene menjadi GO menghasilkan penempelan epoksi dan gugus hidroksil pada bidang basal karbon, sedangkan gugus karboksil dan karbonil melekat pada tepi dari lembaran karbon (Singh V et al, 2011). Dengan demikian, permukaan GO mengandung muatan negatif karena gugus fungsinya yang teroksigenasi (Österholm A et al, 2012). Gugus fungsi teroksigenasi dari GO bermanfaat dalam menggabungkan GO dengan spesies aktif lainnya seperti halnya kelompok fungsional dapat bertindak sebagai penahan lokasi yang efisien (Li F et al, 2015). Dibandingkan dengan graphene, GO adalah nonelectrical konduktif karena hibridisasi atom karbon sp^3 dan fungsionalisasi GO menyebabkan cacat pada bidang basal karbon karena gangguan pada jaringan karbon hibridisasi sp^2 dari lembaran graphene (Toh SY et al,

2014). Untuk mendapatkan kembali konduktivitas listrik GO, deoksigenasi atau reduksi GO harus dilakukan.

3) *Reduced-Graphene oxide (rGO)*

Reduced-GO (Gambar 2.2c) adalah jenis graphene yang sangat konduktif. Reduksi GO dapat dilakukan secara kimia atau elektrokimia. Secara kimiawi, GO bisa direduksi dengan menggunakan natrium borohidrida, hidrazin, NaOH, natrium karbonat dan asam L-askorbat, sedangkan reduksi elektrokimia dapat dilakukan dengan menggunakan CV atau teknik kronoamperometri pada potensial negative (Lindfors T et al, 2014). Reduksi GO mengembalikan struktur grafit atom karbon dan menghilangkan gugus fungsi teroksigenasi pada permukaan dan tepi GO, sehingga meningkatkan konduktivitas listrik rGO (Kauppila J et al, 2013). Namun demikian, kinerja listrik rGO tidak mirip dengan graphene murni, tidak semua gugus fungsi teroksigenasi akan tereliminasi selama proses reduksi karena masih ada fungsi dan cacat oksigen yang tersisa (Wang Y et al, 2015).

Material Oksida Logam Transisi

Oksida logam transisi adalah material elektroda yang menjanjikan untuk aplikasi superkapasitor yang memanfaatkan sifat *pseudocapacitive* untuk menyimpan muatan listrik. Selama dekade terakhir, oksida logam seperti rutenium oksida (Ru_2O_3), oksida mangan (MnO_2), oksida besi (Fe_2O_3), dan nikel oksida (NiO) telah banyak digunakan untuk superkapasitor karena banyak sifat menarik mereka termasuk berbagai keadaan oksidasi dan kapasitansi spesifik yang tinggi. Di dalam kapasitansi spesifik, Ru_2O_3 memiliki kapasitansi spesifik tertinggi diantara oksida logam lainnya. Meskipun kapasitansi spesifiknya tinggi, Ru_2O_3 sangat mahal dan sangat beracun bagi lingkungan (Wang Y et al, 2015). Untuk mengurangi biaya produksi dan melindungi lingkungan, para peneliti telah bergeser ke oksida logam transisi lain yang lebih ramah lingkungan dan murah seperti MnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO dan lainnya (Vardhaman V. et al, 2018).

Material Komposite Oksida Logam Transisi berbasis ZnO/Graphene Oxide

Komposit berbasis graphene yang terdiri dari: graphene yang digabungkan dengan material aktif lainnya seperti dengan oksida logam menunjukkan sifat redoks dapat sepenuhnya memanfaatkan kedua sifat EDLC dan pseudokapasitansi. Selain itu, kombinasi dua material ini dapat meningkatkan kinerja superkapasitif karena efek sinergis yang diberikan oleh graphene dan oksida logam. Oksida logam memberikan kapasitansi spesifik yang tinggi tetapi memiliki konduktivitas rendah. Jadi, dengan menggabungkan material-material ini, superkapasitor kinerja tinggi dapat diproduksi. Beberapa peneliti juga telah melakukan optimasi kinerja elektrokimia dari komposit berbasis ZnO/Graphen Oxide dengan menggabungkan material oksida logam transisi selain ZnO (Nagarani S. et al, 2018; Arunpandiyan S. et al, 2021)

Berdasarkan latar belakang dan permasalahan di atas, penambahan oksida logam transisi CuO pada elektroda komposit ZnO/rGO diyakini dapat meningkatkan sifat elektrokimia elektroda komposit rGO-CuO-ZnO yang lebih baik. Dengan ditamhakkannya CuO ke dalam komposit ZnO/rGO ini diharapkan juga ikut mencegah terjadinya aglomerasi pada lembaran rGO akibat efek sinergis antar komponen sehingga meningkatkan kinerja elektroda.

Sintesis Oksida Logam Transisi (CuO-ZnO)/rGO

Reduced Graphene Oxide (rGO) dibuat dari oksida graphene (GO) yang dibeli dari IT-Nano, Indonesia. Hexamethylenetetramine (HMT) produk dari SCR, China. Seng nitrat dan cupper nitrat produk dari Merck Tbk, Indonesia. Air deionisasi (DI) diambil dari Hanna Instruments SRL, Romania.

Sintesis oksida graphene tereduksi (rGO)

Mula-mula, 3 mg bubuk GO yang disiapkan didispersikan dengan baik dalam 40 ml air DI melalui sonikasi. Kemudian dimasukkan ke dalam *autoclave stainless steel* 100 ml dan disimpan selama 15 jam pada suhu 110 °C dalam oven listrik. Endapan padatan berwarna hitam yang dihasilkan dicuci dan dikumpulkan melalui penyaringan dengan menggunakan akuades dan etanol. Setelah itu dikeringkan selama 3 jam pada

suhu 110 °C dalam oven.

Sintesis komposit rGO-ZnO, rGO-CuO dan rGO-CuO-ZnO

Semua sampel komposit *rGO-ZnO*, *rGO-CuO* dan *rGO-CuO-ZnO* dibuat dengan metode hidrotermal satu langkah (Sugianto et al, 2023). Untuk mensintesis komposit *rGO-ZnO*, 40 ml 0,4 M seng nitrat tetrahidrat [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] dan HMT disiapkan dan dicampur bersama, dengan perbandingan 1:1. Kemudian ditambahkan serbuk GO seberat 0,5 kali Zn-nitrat dan dicampur dengan teknik sonikasi selama 30 menit. Setelah itu dimasukkan ke dalam *autoclave stainless steel* 100 ml dan disimpan selama 15 jam pada suhu 110 °C dalam oven. Endapan yang dihasilkan berwarna hitam dengan titik-titik putih dicuci dan dikumpulkan melalui penyaringan dengan menggunakan akuades dan etanol. Setelah itu dikeringkan selama 3 jam pada 110 °C dalam oven.

Komposit *rGO-CuO* disintesis dengan langkah yang sama dengan komposit *rGO-ZnO*, 40 ml 0,4 M copper nitrate trihydrate [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] dan HMT disiapkan dan dicampur bersama, dengan perbandingan 1:1. Kemudian ditambahkan serbuk GO seberat 0,5 kali Cu-nitrat dan dicampur dengan teknik sonikasi selama 30 menit. Setelah itu dimasukkan ke dalam *autoclave stainless steel* 100 ml dan disimpan selama 15 jam pada suhu 110 °C dalam oven. Endapan yang dihasilkan berwarna hitam dengan titik-titik biru dicuci dan dikumpulkan melalui penyaringan dengan menggunakan akuades dan etanol. Setelah itu dikeringkan selama 3 jam pada suhu 110 °C dalam oven.

Langkah yang sama juga dilakukan untuk membuat komposit *rGO-ZnO-CuO*. Pada awalnya 10 ml 0,4 M seng nitrat tetrahidrat, cupper nitrat trihidrat [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] dan larutan HMT disiapkan. Perbandingan Zn/Cu divariasi sebagai berikut, 0,25/0,75 dan 0,5/0,5. Pada saat yang sama bubuk GO dengan berat 0,5 kali (Zn-Cu)-nitrat ditambahkan dan dicampur dengan teknik sonikasi selama 30 menit. Setelah itu dimasukkan ke dalam *autoclave stainless steel* 100 ml dan disimpan selama 15 jam pada suhu 110 °C dalam oven. Endapan hitam yang dihasilkan dicuci dan dikumpulkan melalui penyaringan dengan menggunakan akuades dan etanol. Setelah itu dikeringkan selama 3 jam pada suhu 110 °C

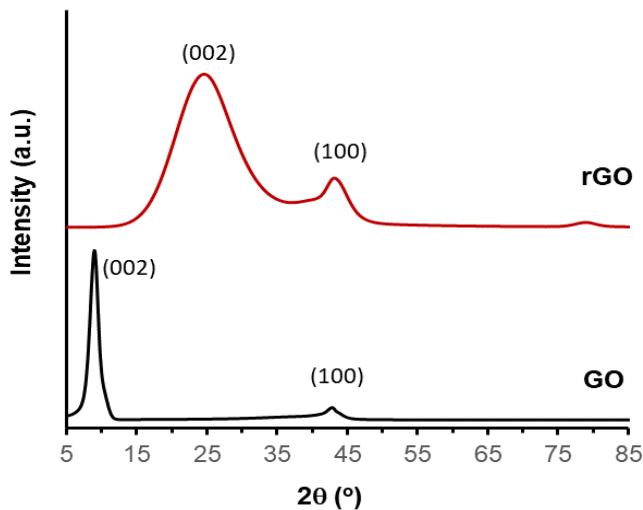
dalam oven.

Karakterisasi Struktur, Morfologi dan Elektrokimia

Semua komposit yang dihasilkan dipelajari menggunakan XRD (Smartlab, Rigaku) dengan target Cu K α ($\lambda = 0,15404$ nm), SEM (JSM-IT200A/LA, Jeol), spektroskopi FTIR (Nicolet iS-10 FT-IR Spectrometer, Thermoscientific) dan spektroskopi Raman (Raman iHR320, HORIBA) untuk mengidentifikasi fase, morfologi, gugus fungsi permukaan dan struktur mikro semua komposit. Sifat elektrokimia GCD-galvanostatic charging-discharging dipelajari oleh stasiun kerja elektrokimia Newware 5V 50mA Coin Cell Tester Analyzer (TMAX Battery Equipments, China) menggunakan sistem dua elektroda dengan larutan elektrolit 1M KOH (Sugianto et al, 2023)

PEMBAHASAN

Preparasi reduce graphene oxide (rGO)

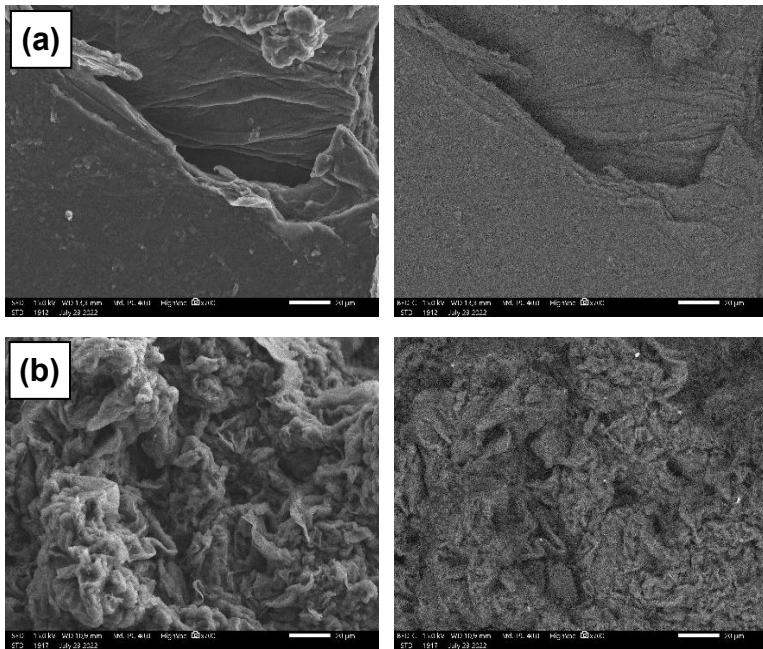


Gambar 3. Pola XRD dari GO (original dari IT-Nano) dan rGO (hasil GO yang diproses dengan hydrothermal dengan suhu 110 °C selama 15 jam) (Sugianto et al, 2023).

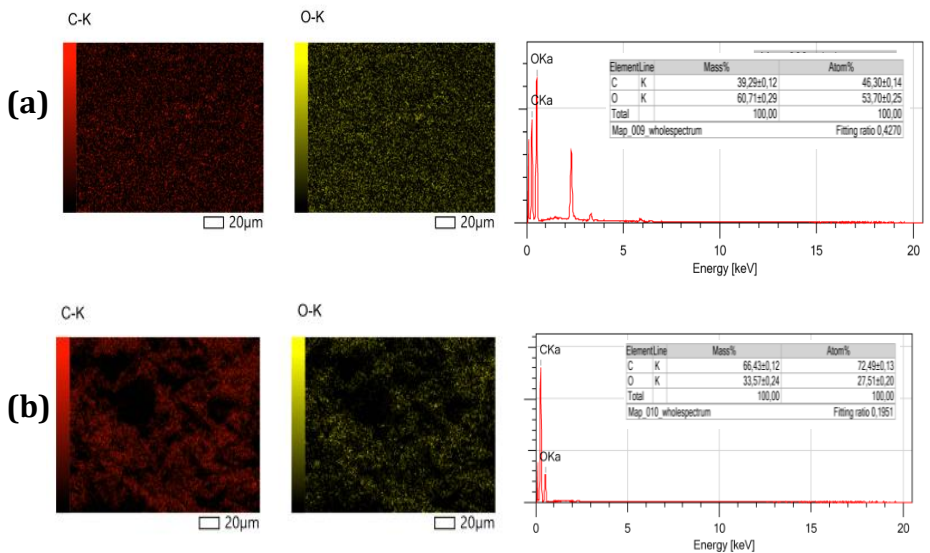
Preparasi rGO menggunakan material GO (*graphene oxide flake*) komersial diproduksi oleh ITNano NRE Lab Medan

Indonesia. Proses pembuatan GO menjadi rGO dilakukan dengan cara seperti yang telah dijelaskan pada subbab sebelumnya. Sampel GO dan rGO dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM-EDX, FTIR dan Raman Spektroskopi. Gambar 3 menunjukkan pola XRD komposit GO dan rGO. Difraktogram GO menunjukkan puncak pada sudut $2\theta = 8,98^\circ$, yang menunjukkan bidang (100) dengan struktur heksagonal yang merupakan karakteristik dari oksida graphene (GO) (Soltani & Lee, 2016; Sheikhzadeh et al, 2018; Prabhuraj et al, 2021). Puncak GO benar-benar menghilang dan puncak lebar pada sudut $2\theta = 24,61^\circ$ muncul (lihat Gambar 3). Hal ini mengungkapkan bahwa GO tereduksi menjadi rGO setelah proses hidrotermal pada suhu 110°C selama 15 jam. Hasil ini menunjukkan sebagian besar gugus fungsi oksigen hilang dan menyebabkan penurunan jarak antar lapisan (Park et al, 2011). Puncak luas rGO mencerminkan cacat strukturnya dan indeks kristalinitas yang rendah (Wang et al, 2011). Puncak 2θ di atas 20° dapat dianggap berasal dari puncak difraksi rGO, seperti laporan sebelumnya oleh Rai et al (2021).

Gambar SEM tipe elektron sekunder atau *Secondary Electron* (SE) dan elektron hamburan balik atau *Back Scattering Electron* (BSE) dari GO dan rGO disajikan pada Gambar 4 (a) dan (b). Morfologi GO menunjukkan struktur berlapis dengan banyak lipatan. Ini menegaskan bahwa GO dalam penelitian ini memiliki karakteristik khas GO seperti yang ditunjukkan oleh peneliti lain (Li et al, 2013; Rai et al, 2021; Dar et al, 2022). Gambar 4 (b) menunjukkan bahwa rGO menyajikan banyak kerutan dan lipatan. Hal ini disebabkan oleh banyaknya gugus fungsi pada permukaan lembar GO yang mengganggu konjugasi asli dan mengakibatkan morfologi kusut dan lipatan dengan struktur bertumpuk padat setelah proses reduksi kimia (Tian et al, 2016). Dari data EDX material GO menunjukkan rasio element C/O = 0,86 (Gambar 5a) sedangkan rasio elemen C/O dari rGO adalah 2,63 (Gambar 5b). Dari data EDX ini menunjukkan kandungan elemen oksigen pada GO telah tereduksi menjadi rGO dengan baik setelah proses reduksi secara *hydrothermal*.



Gambar 4. Citra SEM tipe SE dan BSE dari (a) GO dan (b) rGO (Sugianto et al, 2023).

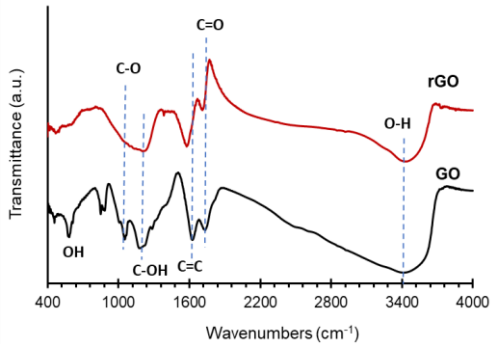


Gambar 5. Hasil Mapping EDX dari (a) GO (produk ITNano) dan (b) rGO hasil sintesis

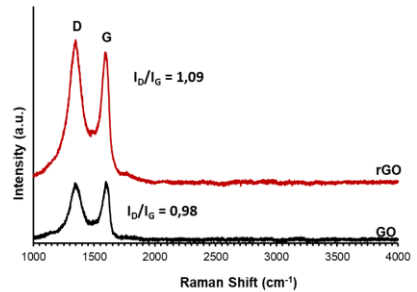
Spektrum FTIR dari komposit GO, dan rGO terlihat pada Gambar 6 (Sugianto et al, 2023). Fitur IR karakteristik dari semua sampel menunjukkan puncak kehadiran pada $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ sesuai dengan gugus COOH (Kalaierasi et al, 2021; Saranya et al, 2016). Ikatan C–O dan ikatan C=C di semua sampel kecuali GO memberikan puncak serapan masing-masing pada 1384 dan $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ (Boukhoubza et al, 2020; Kalaierasi et al, 2021; Saranya et al, 2016.). Pada spektrum FITR GO dapat dilihat puncak pada 1053 , 1177 , 1625 , dan 1734 cm^{-1} yang bersesuaian dengan pembengkokan C–O, gugus hidroksil, ikatan C–C dan regangan C=O. Hal ini menegaskan bahwa kualitas bahan GO yang digunakan dalam penelitian ini baik. Reduksi GO (rGO) terjadi setelah proses hidrotermal, yang ditunjukkan dengan penurunan gugus fungsi oksigen pada 1057 dan 1707 cm^{-1} (lihat Gambar 6) (Saranya et al, 2016, Rai et al, 2021).

Gambar 7 menunjukkan spektrum Raman dari komposit GO dan rGO (Sugianto et al, 2023). Pengukuran Raman terjadi pada pergeseran Raman pada kisaran 1000 sampai 2000 cm^{-1} . Semua sampel memiliki pita-D dan pita-G secara berurutan disekitar 1345 dan 1599 cm^{-1} . Dua pita karakteristik bahan berbasis graphene yaitu pita D dan pita G sesuai dengan defek atau ketidakteraturan sp^3 dan orbital hibridisasi sp^2 dari ikatan C–C (Qin et al, 2014; Ramachandran et al, 2015; Rai et al, 2021; Dar et al, 2022). Intensitas rendah 'pita-D' dan intensitas tinggi 'pita-G' (dengan rasio intensitas I_D/I_G $0,96$) diamati pada spektrum Raman GO mengungkapkan karakteristik bahan berbasis graphene. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ikatan C–C lebih teratur dan memiliki ukuran rerata domain sp^2 yang kecil pada material GO dari sintesis karya ini. Posisi dan intensitas pita D dan G tergantung pada banyak faktor, seperti: cacat, tingkat doping dan lain sebagainya. Banyak laporan sebelumnya menunjukkan bahwa cacat pada bahan berbasis graphene dapat dilihat dari rasio intensitas I_D/I_G (Ramachandran et al, 2015; Rai et al, 2021). Rasio intensitas I_D/I_G dari rGO, dibandingkan dengan GO. Hal ini menunjukkan bahwa terjadi penurunan ukuran domain sp^2 in-plane pada reduksi grafena-oksida setelah proses hidrotermal seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7. Nilai I_D/I_G meningkat dari $0,96$ pada GO menjadi $1,09$, untuk rGO, Hal itu karena pada

reduksi GO, di mana fungsi oksigen dihilangkan, dimana dipengaruhi oleh penurunan ukuran domain sp^2 di GO.

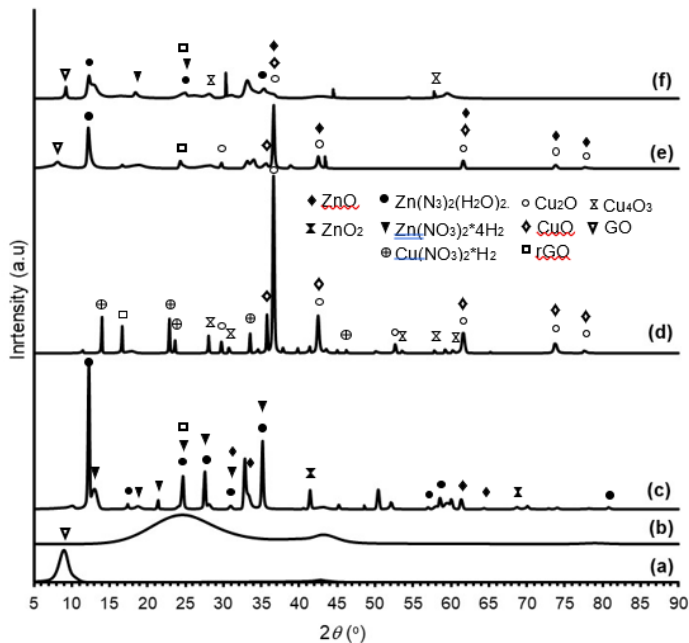


Gambar 6. FTIR spectra dari GO (original dari IT-Nano) dan rGO (hasil GO yang diproses dengan hydrothermal pada suhu 110 °C selama 15 jam



Gambar 7. Raman spectra dari GO (original dari IT-Nano) dan rGO (hasil GO yang diproses dengan hydrothermal dengan suhu 110 °C selama 15 jam).

Sintesis komposit rGO-ZnO, rGO-CuO dan rGO-CuO-ZnO



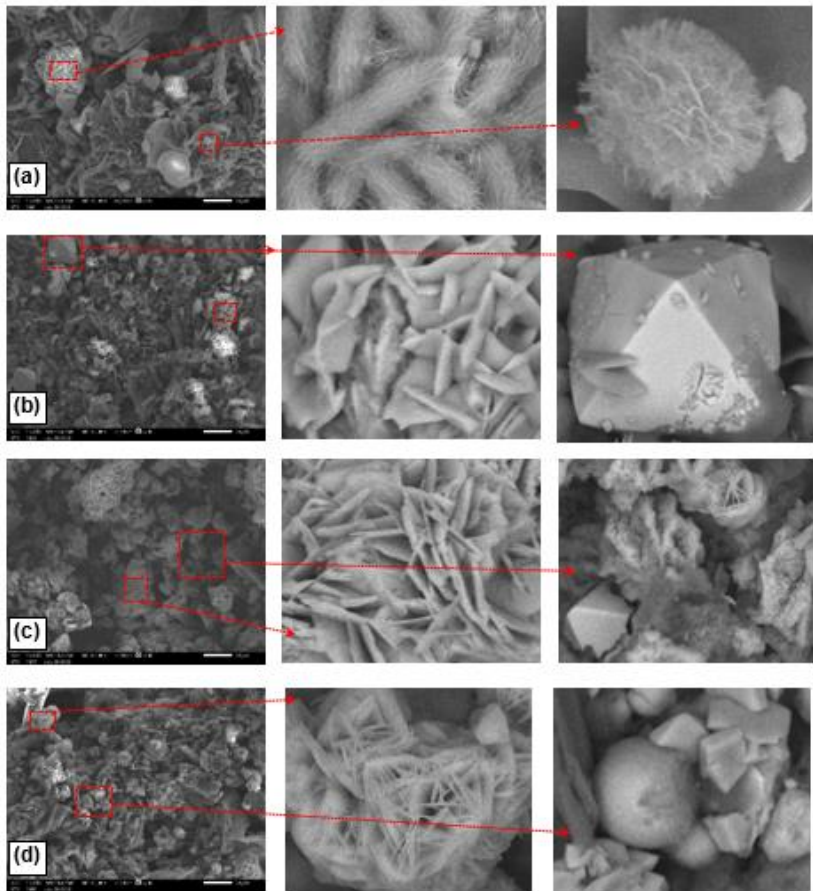
Gambar 8. Pola XRD dari (a) GO, (b) rGO, (c) rGO-ZnO, (d) rGO-CuO, (e) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), (f) rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) (Sugianto et al, 2023).

Dari pola XRD komposit rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) pada Gambar 8 (c,d,e,f) mengindikasikan adanya puncak-puncak dari fase hidrat dan fase lain pada kompositnya. Hal ini terkait dengan proses sintesis komposit secara hydrothermal yang belum optimal. Pola XRD dari komposit rGO-ZnO pada Gambar 8(c) menunjukkan puncak GO, rGO, ZnO, dan ZnO₂. Berdasarkan puncak XRD, ZnO memiliki struktur kubik. Terdapatnya puncak kecil XRD yang sesuai dengan puncak XRD GO menunjukkan bahwa GO tidak semua tereduksi menjadi rGO setelah proses hidrotermal. Hasil XRD dari komposit rGO-CuO pada Gambar 5.6(d) menunjukkan adanya puncak yang reidentifikasi sebagai GO, rGO, CuO, Cu₂O, dan Cu₄O₃. Sedangkan untuk hasil XRD komposit rGO-(CuO-ZnO) terdeteksi mengandung fasa rGO-ZnO dan rGO-CuO. Akan tetapi Zn- dan Cu-hidrat teramati pada semua sampel komposit. Pembentukan Zn- dan Cu-hidrat mungkin terkait dengan konsentrasi ion Zn²⁺ yang lebih tinggi (>0,01 M) dalam larutan prekursor. Seperti dilaporkan oleh Alver et al (2016), dimana senyawa klorida hidroksida teramati ketika konsentrasi ion Zn lebih tinggi pada sintesis ZnO sebagai elektroda.

Gambar 9 menunjukkan citra SEM dari komposit rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO). Pada citra SEM terlihat bahwa semua sampel komposit menunjukkan warna abu-abu gelap dengan struktur kerutan dan lipatan yang menunjukkan karakteristik rGO seperti yang ditunjukkan pada Gambar 9 (b). Selain itu, partikel ZnO dan CuO terdistribusi secara homogen di permukaan dan memiliki bentuk yang berbeda juga diamati pada morfologi komposit. Partikel ZnO dan CuO terjepit di antara lapisan rGO. Pengamatan detail pada perbesaran tinggi, partikel ZnO dalam rGO-ZnO (lihat pada Gambar 9 (a)) memiliki tiga bentuk yaitu: bentuk berserat dengan benang nano, seperti bunga nano dan bola mikro. Pembentukan bentuk berserat dengan benang nano disebabkan oleh relaksasi tegangan (Kim & Leem, 2021). Perbedaan koefisien ekspansi panas atau thermal antara GO dan ZnO selama proses

hidrotermal diyakini berkontribusi dalam pembentukan ZnO bentuk berserat dengan benang nano. Di sisi lain, bentuk berserat dengan benang nano muncul karena ion tidak memiliki cukup waktu untuk berkumpul di sepanjang bidang kristal yang memiliki kecocokan kisi serupa di bawah pendinginan lambat setelah pemanasan dalam proses hidrotermal. Sedangkan, ZnO seperti bunga nano terdiri dari banyak lapisan lembaran nano yang terhubung satu sama lain. Pembentukan seperti bunga nano ZnO dapat dijelaskan sebagai berikut: pertama, lembaran nano terbentuk dan kemudian karena gaya tarik coulomb dari orientasi (0001) permukaan polar lembaran nano ZnO ini terakumulasi membentuk stuktur seperti bunga nano (Sahu & Kar, 2019). Struktur bola ZnO pada penelitian ini mungkin terbentuk dari ion Zn yang mengisi celah antar lembaran pada bunga nano ZnO selama proses hidrotermal berlangsung dan menjadi padat dengan bertambahnya waktu hidrotermal.

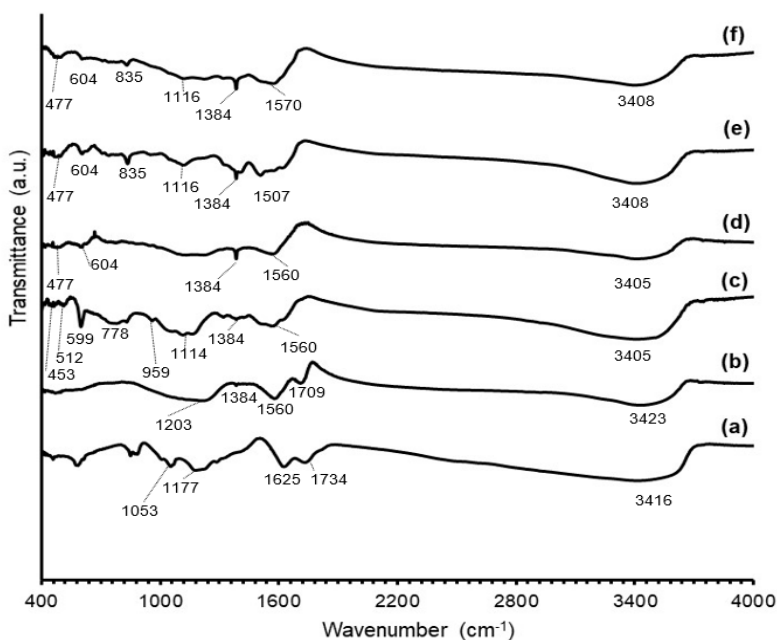
Pengamatan SEM pada perbesaran tinggi rGO-CuO (Gambar 9 (b)) dengan jelas menunjukkan bahwa oksida-Cu memiliki serpiha-nano dan bentuk seperti oktahedron. Bentuk oktahedral oksida-Cu diyakini terjadi karena adanya ion OH, yang tidak bergantung pada anion, karena afinitas kemo yang lebih tinggi dari ion OH dengan ion Cu. Hasil penelitian serupa dilaporkan oleh Chen & Xue (2014) pada struktur oktahedral Cu₂O. Oksida-Cu dengan bentuk serpihan nano terlihat jelas di permukaan rGO, yang sebagian berdiri sendiri, sebagian berkelompok dan terdistribusi merata. Akumulasi partikel CuO dalam jumlah besar diyakini sebagai penyebab terbentuknya serpihan Cu-oksida, yang proses pembentukannya dimulai dengan nukleasi diikuti agregasi dan *self-assembly* menjadi partikel besar (Rao et al, 2018). Hasil menarik diamati pada komposit rGO-(CuO,ZnO), di mana CuO dan ZnO yang terbentuk di antara lapisan rGO memiliki struktur yang sama seperti sebelumnya, yaitu serpihan nano dan oktahedral untuk struktur oksida-Cu, sedangkan ZnO memiliki struktur seperti bunga nano dan bola mikro, tetapi bentuk berserat dengan benang nano tidak terlihat (lihat Gambar 9 (c) dan (d)).



Gambar 9. Citra SEM dari (a) rGO-ZnO, (b) rGO-CuO, (c) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), (d) rGO-(0.25CuO-0.75ZnO). (Sugianto et al, 2023).

Spektrum FTIR dari komposit GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) terlihat pada Gambar 10. Fitur IR karakteristik dari semua sampel menunjukkan puncak kehadiran pada $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ sesuai dengan gugus COOH (Kalaierasi et al, 2021; Saranya et al, 2016). Ikatan C=O dan ikatan C=C di semua sampel kecuali GO memberikan puncak serapan masing-masing pada 1384 dan $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ (Boukhoubza et al, 2020; Kalaierasi et al, 2021; Saranya et al, 2016). Pada spektrum FITR GO dapat dilihat puncak pada 1053 , 1177 , 1625 , dan 1734 cm^{-1} yang bersesuaian dengan

pembengkokan C–O, gugus hidroksil, ikatan C–C dan regangan C=O. Hal ini menegaskan bahwa kualitas bahan GO yang digunakan dalam penelitian ini baik. Reduksi GO (rGO) terjadi setelah proses hidrotermal, yang ditunjukkan dengan penurunan gugus fungsi oksigen pada 1057 dan 1707 cm^{-1} (lihat Gambar 10(b)) (Saranya et al., 2016, Rai et al., 2021). Hal ini juga terjadi pada GO dalam sintesis komposit seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5. Hasil tersebut menegaskan bahwa penurunan GO terjadi setelah proses hidrotermal untuk semua sampel. Hasil ini juga dikuatkan oleh analisis SEM (Gambar 9) dan XRD (Gambar 8). Dalam rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) menunjukkan pita vibrasi dalam kisaran 400 hingga 604 cm^{-1} dapat ditetapkan sebagai mode getaran Zn–O, Cu–O, O–Zn–O, dan O–Cu–O (Maity et al, 2018). Ini menegaskan bahwa pembentukan oksida Cu dan Zn terjadi setelah proses hidrotermal. Pada penelitian ini, ikatan Zn–O diamati pada pita serapan pada 453, 512 dan 599 cm^{-1} , sedangkan puncak yang terletak pada 778 cm^{-1} merupakan vibrasi regangan ZnO. Seperti yang ditunjukkan dalam laporan sebelumnya oleh Boukhoubza et al (2020), vibrasi regangan ZnO ditunjukkan oleh puncak serapan pada 812 cm^{-1} . Sedangkan ikatan Cu–O terkonfirmasi pada pita serapan pada 477 dan 604 cm^{-1} . Hasil tersebut didukung oleh Maity et al. (2018), dimana pita serapan pada 601 cm^{-1} mengkonfirmasi pembentukan ikatan Cu–O. Puncak serapan pada 835 cm^{-1} muncul pada spektrum FTIR rGO-(CuO-ZnO)/hidrat, yang diyakini sebagai efek disipasi atom Cu pada kristal ZnO. Hal ini menyebabkan puncak serapan pada 778 cm^{-1} bergeser ke 835 cm^{-1} . Bagaimanapun, senyawa oksida-Zn dan -Cu dikonfirmasi oleh hasil FTIR dan memperkuat hasil karakterisasi XRD dan SEM pada Gambar 8 dan 9.



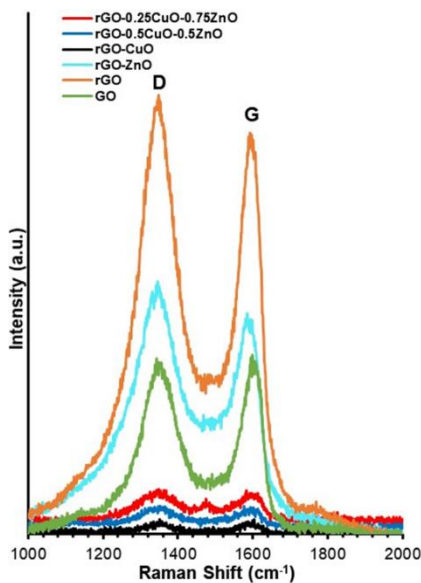
Gambar 10. Spektrum FT-IR dari (a) GO, (b) rGO, (c) rGO-ZnO, (d) rGO-CuO, (e) rGO-0,75ZnO-0,25CuO, (f) rGO-0.5ZnO-0,5CuO (Sugianto et al, 2023).

Gambar 11 menunjukkan spektrum Raman dari komposit GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) (Sugianto et al, 2023). Pengukuran Raman terjadi pada pergeseran Raman pada kisaran 1000 sampai 2000 cm^{-1} . Semua sampel memiliki pita-D dan pita-G secara berurutan disekitar 1345 dan 1599 cm^{-1} . Dua pita karakteristik bahan berbasis graphene yaitu pita D dan pita G sesuai dengan defek atau ketidakteraturan sp^3 dan orbital hibridisasi sp^2 dari ikatan C-C (Qin et al, 2014; Ramachandran et al, 2015; Rai et al, 2021; Dar et al, 2022). Intensitas rendah 'pita-D' dan intensitas tinggi 'pita-G' (dengan rasio intensitas I_D/I_G 0,96) diamati pada spektrum Raman GO seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5 (a) yang mengungkapkan karakteristik bahan berbasis graphene. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ikatan C-C lebih teratur dan memiliki ukuran rerata domain sp^2 yang kecil pada material GO dari sintesis karya ini. Posisi dan intensitas pita D dan G tergantung pada banyak faktor, seperti: cacat,

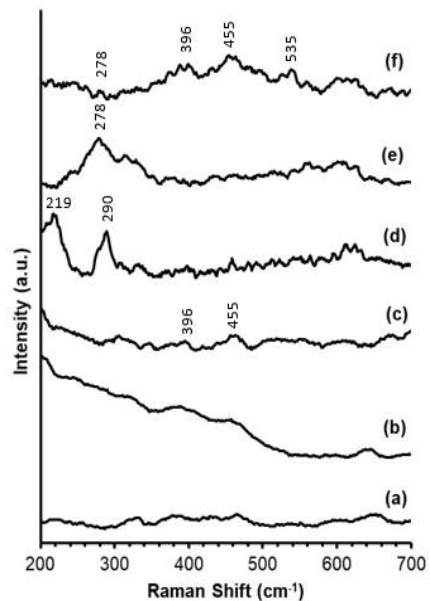
tingkat doping dan lain sebagainya. Banyak laporan sebelumnya menunjukkan bahwa cacat pada bahan berbasis graphene dapat dilihat dari rasio intensitas I_D/I_G (Ramachandran et al, 2015; Rai et al, 2021). Rasio intensitas I_D/I_G dari rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) meningkat dibandingkan dengan GO. Hal ini menunjukkan bahwa terjadi penurunan ukuran domain sp^2 in-plane pada reduksi grafena-oksida setelah proses hidrotermal seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5. Nilai I_D/I_G meningkat dari 0,96 pada GO menjadi 1,09, 1,18, 1,01, 1,08 dan 1,12 untuk GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO). Hal itu karena pada reduksi GO, di mana fungsi oksigen dihilangkan, dimana dipengaruhi oleh penurunan ukuran domain sp^2 di GO dan interaksi antara ZnO, CuO atau ZnO-CuO dan GO.

Spektrum Raman dalam kisaran 200 hingga 700 cm^{-1} ditunjukkan pada Gambar 11, yang digunakan untuk mengevaluasi mode getaran ZnO dan CuO. Pada Gambar 11 (a) dan (b) dapat dilihat bahwa GO dan rGO tidak menunjukkan puncak getaran di bawah 700 cm^{-1} . Komposit rGO-ZnO menunjukkan dua puncak dominan pada 455 dan 396 cm^{-1} (Gambar 11(c)). Mode fonon ZnO $E_2^{(tinggi)}$ terjadi pada 455 cm^{-1} , yang disebabkan oleh vibrasi kisi O (Bundesmann et al, 2003; Boukhoubza et al, 2020). Puncak pada 396 sesuai dengan mode $E_2^{(rendah)} - E_2^{(tinggi)}$ yang merupakan struktur orde kedua ZnO yang dihasilkan dari fonon optik melintang (Yahia et al, 2008; Boukhoubza et al, 2020). Gambar 11 (d) menunjukkan spektrum Raman dari rGO-CuO, yang dua puncaknya terdapat pada 219 dan 290 cm^{-1} . Puncak pada 290 cm^{-1} merupakan mode A_g monoklinik CuO, yang berasal dari getaran atom oksigen (Cheng et al., 2021). Selain itu, puncak-puncak yang ada dalam pengukuran Raman menunjukkan masing-masing fase (Debbichi et al, 2012; Alajlani et al, 2017), di mana puncak getaran pada 219 dan 290 cm^{-1} sesuai dengan Cu_2O dan CuO. Hasil tersebut memperkuat analisis XRD, dimana pola XRD mengandung CuO dan Cu_2O sebagai produk Cu-oksida setelah proses hidrotermal. Puncak tunggal diamati pada rGO-(0,5CuO-0,5ZnO) pada 278 cm^{-1} . Tidak jelas dibahas untuk ini, tetapi puncak pada 277 cm^{-1} juga diamati pada film ZnO yang didoping Fe-, Sb-, Al-, Ga-, dan Li (Bundesmann et al, 2003).

Selain itu, Bian et al (2013) juga melaporkan bahwa puncak pada 245 cm^{-1} muncul pada film tipis ZnO yang didoping Ag. Puncak tersebut mungkin terpisah dari mode fonon ZnO $E_2(\text{tinggi})$ pada 455 cm^{-1} yang muncul pada konfigurasi hamburan balik tepi dan atas (Bundesmann et al, 2003). Ini dapat digunakan sebagai indikasi penggabungan Cu dalam kisi ZnO. Hasil yang berbeda ditunjukkan pada komposit rGO-(0.25CuO-0.75ZnO), empat puncak dominan diamati pada spektrum Raman. Puncak tersebut adalah 278, 396, 455, dan 535 cm^{-1} dan sebagian besar puncak tersebut telah dibahas di atas. Beberapa laporan sebelumnya menunjukkan bahwa puncak $E_1^{(L0)}$ mendekati 584 cm^{-1} (Yahia et al, 2008), 583 cm^{-1} (Bundesmann et al, 2003; Bian et al, 2013). Oleh karena itu, posisi puncak pada 535 cm^{-1} mungkin dari pembentukan cacat seperti tidak adanya oksigen, Zn interstisial dan kurangnya pembawa bebas (Yahia et al, 2008). Hal ini juga dapat diartikan bahwa puncak 535 cm^{-1} disebabkan oleh cacat pada kisi ZnO akibat penggantian atom Zn dengan Cu.



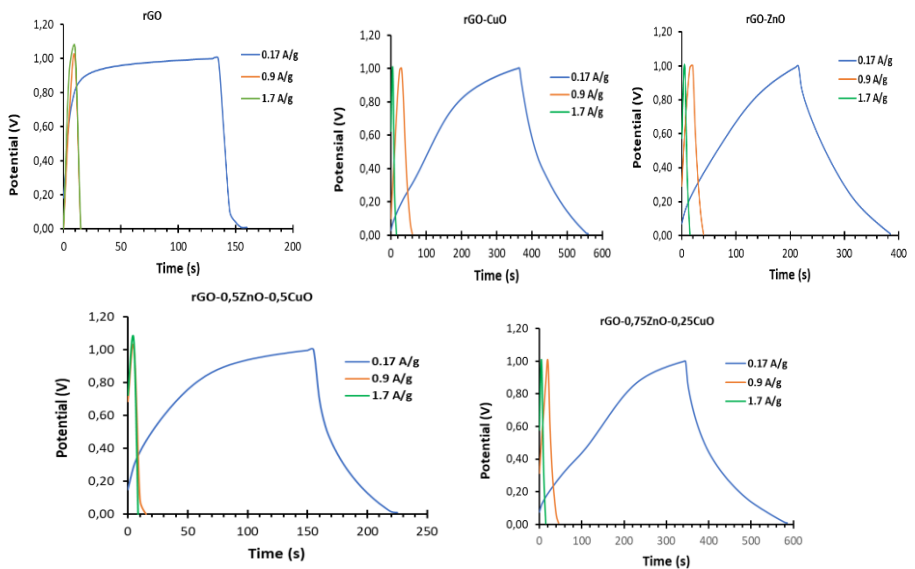
Gambar 11. Spektrum Raman dari GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO rGO-(CuO-ZnO) pada pergeseran Raman rentang 1000 sampai 2000 cm^{-1}



Gambar 12. Spektrum Raman dari (a) GO, (b) rGO, (c) rGO-ZnO, (d) rGO-CuO dan (e) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan (f) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO) rentang $200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$

Sifat Elektrokimia Komposit rGO-CuO-ZnO

Sifat elektrokimia dari komposit dipelajari melalui pengukuran *Galvanostatic charge/discharge* (GCD) menggunakan sistem sel dua *electrode* dengan massa material aktif, pada rapat arus konstan 0,17; 0,9 dan 2,0 A/g pada rentang potensial yang ditentukan dari 0 sd 1,0 volt seperti ditunjukkan pada Gambar 13. Pada pengukuran GCD dengan rapat arus berbeda menunjukkan kurva charging/discharging yang berbeda. Semakin besar rapat arus, waktu charging/discharging semakin kecil yang terjadi pada daerah frekwensi tinggi. Sedangkan saat rapat arus semakin kecil waktu charging/dischargingnya semakin lama. Nampak pada semua sampel bahwa pada rapat arusnya semakin tinggi waktu discharging semakin pendek (menggeser kekiri), kondisi ini dikarenakan ion-ion lebih mudah diadsorbsi pada permukaan luar *electrode* dan tidak cukup waktu untuk mencapai semua permukaan komposit ketika rapat arusnya semakin tinggi. Kondisi ini menunjukkan karakteristik pada umumnya dari elektroda superkapasitor yang baik bekerja pada rapat arus yang tinggi.



Gambar 13. Kurva GCD dari rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO) dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) pada pengukuran dengan rapat arus 0,17; 0,9; dan 1,7 A/g.

Gambar 14 menunjukkan analisis GDC komposit rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) pada rapat arus 0,17 A/g. Kurva GCD sampel komposit menunjukkan sebuah dataran tinggi linier (*a linier plateau*) serta berperilaku seperti pseudokapasitor dan EDLC (Prabhuraj et al., 2018). Pada komposit rGO-(CuO, ZnO atau CuO-ZnO), psesudocapacitor berasal dari proses redoks faradik CuO, ZnO atau CuO-ZnO selain itu, penyimpanan muatan juga terjadi dengan proses EDLC karena rGO, di mana ion elektrolitik dilepaskan lebih cepat selama pemakaian karena interaksi elektrostatik dengan rGO. Hasil ini memperkuat analisis SEM, XRD, FTIR dan Raman, dimana elektroda mengandung rGO dan logam (Cu-,Zn-) oksida. Selain itu, sifat simetris bagian pengisian dari bagian pelepasan, menunjukkan bahwa sampel memiliki perilaku superkapasitif yang sangat baik dari komposit (Maity et al, 2018; Luo et al., 2017). Kapasitansi spesifik (C_{sc}) dari superkapasitor sistem dua elektrode ditentukan melalui persamaan (Daragmeh et al, 2017).

$$C_{sc} = \frac{2 \times I}{\left(\frac{dV}{dt}\right) \times m} \quad (1)$$

di mana C_{sc} adalah kapasitansi spesifik (F/g), I adalah arus konstan (A), ΔV adalah perbedaan tegangan selama kurva discharge, Δt adalah waktu discharge (s), dV/dt slope dari kurva *discharge*, dan m adalah massa material aktif elektroda (g). Perhitungan kapasitansi spesifik (C_{sc}) komposit rGO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO) dan rGO- (0.25CuO-0.75ZnO) ditunjukkan pada Tabel 1. Dua faktor kunci untuk mengevaluasi aplikasi daya praktis superkapasitor elektrokimia adalah rapat energi dan rapat daya. Dari analisis GCD, rapat energi dan rapat daya semua bahan aktif elektro dapat dihitung menggunakan (Maher et al, 2021)

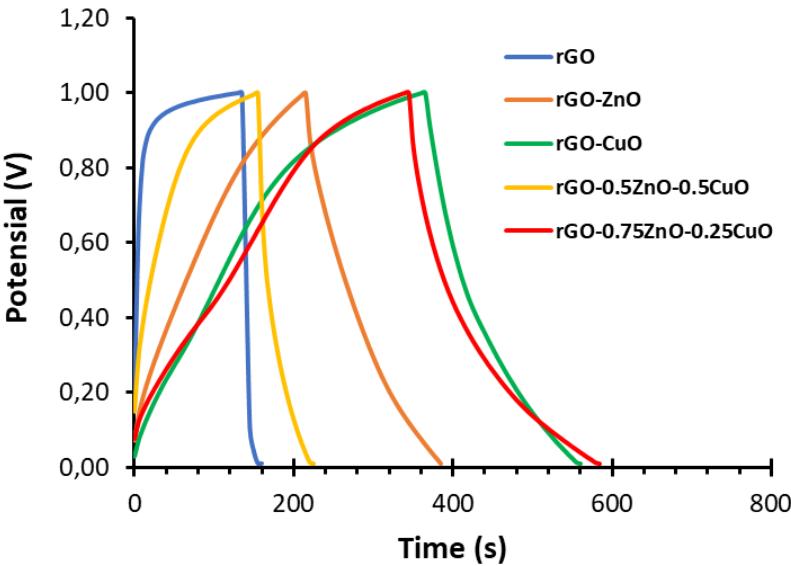
$$E = \frac{1}{2} C_{sc} \Delta V^2 \times \frac{1000}{3600} \quad (2)$$

$$P = \frac{E}{t} \times 3600 \quad (3)$$

di mana E adalah rapat energi (Wh/kg) dan P adalah rapat daya (W/kg), dan t adalah waktu dischcsrg (s). Hasil perhitungan

sampel ditunjukkan pada Tabel 1.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kapasitansi spesifik dan rapat energi komposit rGO-(CuO, ZnO atau CuO-ZnO) lebih tinggi daripada rGO. Namun demikian, komposit rGO-0.5CuO-0.5ZnO memiliki nilai kapasitansi yang lebih kecil dibandingkan komposit lainnya. Hal ini dapat dijelaskan dengan analisis struktur mikro, dimana komposit rGO-0.5CuO-0.5ZnO memiliki struktur mikro yang terpisah antara oksida logam dan rGO. Selain itu, oksida logam beragregasi menjadi besar dengan bentuk *cluster micro-flake* (lihat pada Gambar 5.7(c)). Struktur mikronya menyebabkan kontak elektrolit ke permukaan material berkurang. Hal tersebut berdampak pada debit dan arus pengisian (*charging*) yang menjadi tidak optimal (Lo et al, 2020). Berbeda dengan sampel komposit lainnya, terdapat struktur dimana CuO, ZnO atau CuO-ZnO menyisip di antara lembaran rGO. Penyisipan ZnO NRs di GO bertindak sebagai jalur konduktif elektrik yang dapat memfasilitasi transpor elektron selama proses pengisian dan pengosongan (Lee et al, 2018; Miah et al, 2020). Kehadiran CuO, ZnO atau CuO-ZnO di mana rGO membentuk jaringan konduktif elektrik yang memastikan laju transpor ion yang lebih tinggi. Selain itu, jumlah cacat transpor seluler yang diserap dalam medium akan mempengaruhi mobilitas ion, yang mendukung perilaku kapasitif penyimpanan muatan. Konsentrasi cacat yang lebih rendah menghalangi migrasi ion dalam elektrolit dan meningkatkan akumulasi muatan pada antarmuka elektrolit-elektroda. Temuan ini menunjukkan bahwa komposit oksida logam-rGO dengan struktur mikro oksida logam yang tertanam atau tergabung dalam rGO dapat meningkatkan kinerja superkapasitor, sehingga menjanjikan untuk digunakan sebagai aplikasi superkapasitor berkinerja tinggi.



Gambar 14. Kurva Perbandingan GCD dari rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) (Sugianto et al, 2023).

Tabel 1. Kapasitansi spesifik, rapat energi dan rapat daya dari komposit rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) pada rapat arus 0,17 A/g

Materials	Specific capacitance (F/g)	Energy density (Wh/kg)	Power density (W/kg)
rGO	9.32	1.31	188.24
rGO-ZnO	58,53	8.29	175.59
rGO-CuO	54.14	7.57	143.47
rGO-(0.5CuO-0.5ZnO)	25,21	3.75	192.86
rGO-(0.25CuO-0.75ZnO)	69,27	9.93	148.92

PENUTUP

Metode hidrotermal satu langkah berhasil digunakan untuk mensintesis komposit rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) sebagai bahan elektroda untuk super kapasitor. Reduksi GO dan pertumbuhan langsung oksida logam pada lembaran rGO terjadi selama proses hidrotermal. Analisis XRD menunjukkan adanya pengotor selain oksida logam yang terbentuk setelah proses pembersihan dan pengeringan. Berdasarkan karakterisasi SEM, partikel Zn-oksida dalam komposit memiliki bentuk berserat dengan benang nano, bentuk seperti bunga nano dan bola mikro, sedangkan partikel oksida Cu memiliki bentuk nanoflakes dan oktahedron. Perilaku superkapasitor komposit sangat terkait dengan struktur mikronya. Elektroda berbasis rGO memiliki kapasitansi spesifik 9,32 F/g, dan kerapatan energi 1,31 Wh/kg. Sedangkan, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-0.5CuO-0.5ZnO, dan rGO-0.25CuO-0.75ZnO ditemukan menunjukkan kapasitansi spesifik dan rapat energi (58,53 F/g, 8,29 Wh/kg), (54,14 F/g, 7,57 Wh/kg), (25,21 F/g, 3,75 Wh/kg), dan (69,27 F/g, 9,93 Wh/kg), masing-masing. Kehadiran ZnO, CuO, atau CuO-ZnO dalam elektroda dasar rGO dapat meningkatkan kapasitansi spesifik. Dalam penelitian ini, sisipan CuO, ZnO atau CuO-ZnO antara lembaran rGO secara signifikan meningkatkan kapasitansi spesifik dan kepadatan energi dari perilaku superkapasitor.

DAFTAR PUSTAKA

- Alajlani, Y., Placido, F., Chu, H. O., Bold, R. D., Fleming, L., Gibson, D. Characterisation of Cu₂O/CuO thin films produced by plasma-assisted DC sputtering for solar cell application, *Thin Solid Films*. 2017; 642:45-50.
- Alver, U., Tanriverdi, A., Akgul, O., Hydrothermal preparation of ZnO electrodes synthesized from different precursors for electrochemical supercapacitors, *Synthetic Metals*. 2016; 211:30-34
- Arunpandiyani S, Raja A, Bharathi S, Arivarasan A., Fabrication of ZnO/NiO:rGO coated Ni foam binder-free electrode via

- hydrothermal methode for supercapasitor application, *Journal of Alloy and Compound*. 2021; 883:160791
- Azman NHN, Mamat, Mat Nazir MS, Ngee LH, Sulaiman Y., Graphene- based ternary composites for supercapacitors, *Int J Energy Res*. 2018; 42:2104–2116.
- Ban FY, Majid SR, Huang NM, Lim HN, Graphene oxide and its electrochemical performance. *Int J Electrochem Sci*. 2012; 7:4345-4351.
- Bian, H.Q., Ma, S.Y., Li, F.M., Zhu, H.B, Influence of ZnO buffer layer on microstructure and raman scattering of ZnO:Ag film on Si substrate, *Superlattice and Microstructures*. 2013: 58:171-177.
- Bose S, Kuila T, Mishra AK, Rajasekar R, Kim NH, Lee JH, Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes. *J Mater Chem*. 2012; 22 (3):767-784.
- Boukhoubza, I., Khenfouch, M., Achehboune, M., Leontie, L., Carlescu, A., Doroftei, C., Mothudi, B.M., Zorkani, I., Jorio, A., Graphene oxide coated flower-shaped ZnO nanorods: optoelectronic properties, *J. Alloys and Compounds*. 2020; 831:154874.
- Bundesmann, C., Askenov, N., Schubert, M., Spemann, D., Butz, T., Kaidashev, E.M., Lorenz, M., Grundmann, M., Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga and Li, *Applied Physics Letters*. 2003; 83:974-1976.
- Chen J, Li C, Shi G., Graphene Materials for Electrochemical Capacitors, *J. Phys. Chem. Lett*. 2013; 4 (8):1244-1253
- Chen, K., Xue, D., Reaction route to the crystallization of copper oxides, *Applied Science and Convergence Technology*. 2014; 23: 14-26
- Cheng, W., He, H., Liu, X., Liu, Y., Zhang, Z., Li, S., Zhang, R., Wang, X., Wu, Z., Wu, Z., The study on nanostructural evolution of CuO/Graphene oxide nanocomposite during the first discharge processes, *Materials Chemistry and Physics*. 2021; 260: 124157
- Choi H-J, Jung S-M, Seo J-M, Chang DW, Dai L, Baek J-B., Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. *Nano Energy*, 2012; 1 (4):534-551.
- Dar, R. A., Naikoo, G. A., Srivastava, A. K., Hassan, I. U., Karna, S. P., Giri, L., Shaikh, A. M. H., Rezakazemi, M., Ahmed, W.,

- Performance of graphene-zinc oxide nanocomposite coated-glassy carbon electrode in the sensitive determination of para-nitrophenol, *Scientific Reports*. 2022; 12:117 (1-14).
- Daraghmeh, A., Hussain, S., Saadeddin, I., servera, L., Xuriguera, E., Cornet, A., Ciera, A., A Study of Carbon Nanofibers and Active Carbon as Symmetric Supercapacitor in Aqueous Electrolyte: A Comparative Study, *Nano Research Lett*. 2017; 12:639 (1-10).
- Debbichi, L., Marco de Lucas, M. C., Pierson, J. F., Krüger, P., Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*. 2012; 116:10232–10237.
- Frackowiak E., Carbon materials for supercapacitor application. *Phys Chem Chem Phys*. 2007; 9 (15):1774-1785.
- Guo Y, Chang B, Wen T., One-pot synthesis of graphene/zinc oxide by microwave irradiation with enhanced supercapacitor performance. *RSC Adv*. 2016; 6(23):19394-19403.
- Ho MY, Khiew PS, Isa D, Tan T., A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors. *Nano*. 2014; 9:1-25.
- Kalaiaarasi, J., Pragathiswaran, C., Subramani, P., Green chemistry approach for the functionalization of reduced graphene and ZnO as efficient supercapacitor application, *Journal of Molecular Structure*. 2021; 1242:130704
- Kauppila J, Kunnas P, Damlin P, Viinikanoja A, Kvarnström C., Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions. *Electrochim Acta*. 2013; 89:84-89.
- Kim, D., Leem, J.-Y., Optimal temperature of the sol-gel solution used to fabricate high-quality ZnO thin films via the dip-coating method for highly sensitive UV photodetectors, *Journal of the Korean Physical Society*. 2021; 78:504–509.
- Lee, K.S., Park, C.W., and Kim, J.-D., Synthesis of ZnO/active carbon with high surface area for supercapacitor electrodes, *Colloids and Surfaces A*. 2018; 555:482-490.
- Li F, Jiang X, Zhao J, Zhang S., Graphene oxide: a promising

- nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano Energy*. 2015; 6:488-515.
- Li, Z., Zhou, Z., Yun, G., Shi, K., Lv, X., Yang, B., High-performance solid-state supercapacitors based on graphene-ZnO hybrid nanocomposites, *Nanoscale Research Letters*. 2013; 8:473.
- Lindfors T, Boeva ZA, Latonen R-M., Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous dispersion of high porosity reduced graphene oxide. *RSC Adv*. 2014; 4 (48):25279-25286
- Liu C, Yu Z, Neff D, Zhamu A, Jang BZ., Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. *Nano Lett*. 2010; 10 (12):4863-4868.
- Lo, A.-Y., Saravanan, L., Tseng, C.-M., Wang, F.-K., and Huang, J.-T., Effect of composition ratios on the performance of graphene/carbon nanotube/manganese oxide composites toward supercapacitor applications. *ACS Omega*. 2020; 5:578-587.
- Luo, Q., Xu, P., Qiu, Y., Cheng, Z., Chang, X., and Fan, H., Synthesis of ZnO tetrapods for high-performance supercapacitor applications. *Materials Letters*. 2017; 198: 192-195.
- Maher, M., Hassan, S., Shoueir, K., Yousif, B., Eldin, M., Elsoud, A., Activated carbon electrode with promising specific capacitance based on potassium bromide redox additive electrolyte for supercapacitor application, *J. Mat. Res. And Technol*. 2021; 11:1232-1244.
- Maity, C. K., Hatui, G., Verma, K., Udayabhanu, G., Pathak, D.D., Nayak, G. C., Single pot fabrication of N doped reduced GO (N-rGO)/ZnO-CuO nanocomposite as an efficient electrodematerial for supercaoacitor application, *Vacuum*. 2018; 157:145-154.
- Miah, M., Mondal, T.K., Ghosh, A., and Saha, S.K., Study of highly porous ZnO nanospheres embedded reduced graphene oxide for high performance supercapacitor application. *Electrochimica Acta*. 2020; 354:136675
- Murugan S, Rajendran R, Fei W, Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2016; 1:454-460
- Nagarani S, G. Sasikala, K. Satheesh. M.Yuvaraj, R. Jayavel,

- Synthesis and characterization of binary transition metal oxide/reduced graphene oxide nanocomposites and its enhanced electrochemical properties for supercapacitor applications, *J. of Material Science: Material in Electronics*. 2018; 29:11738-11748
- Österholm A, Lindfors T, Kauppila J, Damlin P, Kvarnström C., Electrochemical incorporation of graphene oxide into conducting polymer films. *Electrochim Acta*. 2012; 83:463-470.
- Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., and Ruoff, R. S, Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. *Carbon*. 2011; 49:3019-3023.
- Prabhuraj, T., Prabhu, S., Dhandapani, E., Duraisamy, N., Ramesh, R., Ramesh Kumar, K.A., Maadeswaran, P., Bifunctional ZnO sphere/r-GO composites for supercapacitor and photocatalytic activity of organic dye degradation, *Diamond & Related Materials*. 2021; 120: 108592.
- Qin, Z., Li, Z.J., Yun, G.Q., Shi, K., Li, K., Yang, B.C., ZnO nanorods inserted graphene sheets with improved supercapacitive performance, *Applied Surface Science*. 2014; 292: 544–550.
- Rai, S., Bhujel, R., Khadka, M., Chetry, R.L., Swain, B.P., Biswas, J., Synthesis, characterizations, and electrochemical studies of ZnO/reduced graphene oxide nanohybrids for supercapacitor application. *Materials Today Chemistry*. 2021; 20:100472.
- Ramachandran, R., Saranya, M., Kollu, P., Raghupathy, B.P.C., Jeong, S.K., Grace, A.N., Solvothermal synthesis of Zinc sulfide decorated Graphene (ZnS/G) nanocomposites for novel supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*. 2015; 178:647-657
- Rao, M.P., Wu, J.J., Asiri, A.M., Anandan, S., Ashokkumar, M., Photocatalytic propeties of hierarchical CuO nanosheet synthesized by a solution phase method, *J. Environmental Sciences*. 2018; 69:115-124.
- Ruibin L, Yongquan Du, Peng X, Junyang C, Shengjin Y, Yonglong C, Jian Y, and Jianwen C, Transition Metal Oxide Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Developments *Nanomaterials*. 2021; 11:1248.

- Sahoo S, Shim JJ., Facile Synthesis of Three-Dimensional Ternary ZnCo₂O₄/Reduced Graphene Oxide/NiO Composite Film on Nickel Foam for Next Generation Supercapacitor Electrodes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017; 5 (1):241-251
- Sahu, K., Kar, A.K., Morphological, optical, photocatalytic and electrochemical properties of hydrothermally grown ZnO nanoflowers with variation in hydrothermal temperature, *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2019; 104:104648.
- Saranya, M., Ramachandran, R., Wang, F., Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices.* 2016; 1:454-460
- Sheikhzadeh, M., Sanjabi, S., Gorji, M., Khabazian, S., Nano composite foam layer of CuO/graphene oxide (GO) for high performance supercapacitor, *Synthetic Metals.* 2018; 244:10-14.
- Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. 2011. Graphene based materials: past, present and future. *Prog Mater Sci.* 56 (8):1178-1271.
- Snook GA, Kao P, Best AS. 2010. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J Power Sources,* 196:1-12.
- Soltani, T., Lee, B.K. 2017. A benign ultrasonic route to reduced graphene oxide from pristine graphite, *Journal of Colloid and Interface Science.* 486: 337-343.
- Soojeong L, Suk Cho M, Hyuck L, Jae-Do N, Youngkwan L. 2012. A facile synthetic route for well defined multilayer films of graphene and PEDOT via an electrochemical method. *J Mater Chem.* 22:1899-1903.
- Sugianto, E F Rahayu, Modification of hydrothermal synthesis using microwave irradiation for ZnO/graphene nanocomposite. *Journal of Physics: Conference Series.* 2021; 1918: 022019.
- Sugianto S., Ngurah Made D.P, Endah F. R, Wahyu B. Widayatno, Cherly Firdharini, Slamet Priyono, Didik Aryanto, Synthesis, Characterization, and Electrochemical Performance of Reduced Graphene Oxide-Metal (Cu,Zn) Oxide Materials, *Indonesian Journal of Science &*

- Technology. 2023; 8 (2):329-344
- Tian, Z., Bai, S., Cao, K., Li, J., Facile preparation of ZnO nanorods/reduced graphene oxide nanocomposites with photocatalytic property, *Mater. Express*, 2016; 6:437-443
- Toh SY, Loh KS, Kamarudin SK, Daud WRW., Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: synthesis and characterisation. *Chem Eng J*. 2014; 251:422-434.
- Udaya B.K., Sunil M., Graphene-Based ZnO Nanocomposites for Supercapacitor Applications. *Materials Research Foundations*. 2020; 64:181-208
- Vardhaman V. Khedekar, Shaikh Mohammed Zaeem and Santanu Das, Graphene-Metal Oxide Nanocomposites for supercapacitors: A Perspective review. *Advanced Materials Letters*. 2018; 9 (10):02-19.
- Wang, H., Tian, H., Wang, X., Qiao, L., Wang, S., Wang, X., Zheng, W., and Liu, Y., Electrical conductivity of alkaline-reduced graphene oxide. *Chemical Research Chinese Universities*. 2011; 27 (5): 857-861.
- Wang Y, Guo J, Wang T, Shao J, Wang D, Yang Y-W., Mesoporous transition metal oxides for supercapacitors. *Nanomaterials*. 2015; 5 (4):1667-1689.
- Yahia, S. B., Znaidi, L., Kanaev, A., Petitet, J.P., Raman study of oriented ZnO thin films deposited by Sol-gel method, *Spectrochimica Acta Part A*. 2008; 71:1234-1238.
- Zhang Z, Huang Z, Ren L, Shen Y, Qi X, Zhong J., One-pot synthesis of hierarchically nanostructured Ni₃S₂ dendrites as active materials for supercapacitors. *Electrochim. Acta*. 2014; 149:316-323.
- Zhang Z, Ren L, Han W., One-pot electrodeposition synthesis of ZnO/graphene composite and its use as binder-free electrode for supercapacitor. *Ceram. Int*. 2015; 41 (3):4374-4380
- Zhao Z, Richardson GF, Meng Q, Zhu S, Kuan H-C, Ma J., PEDOT-based composites as electrode materials for supercapacitors. *Nanotechnology*. 2015; 27:042001
- Zheng Q, Cai Z, Gong S, Ma Z., Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors. *Appl Mater Interfaces*. 2015; 7:3263-3271.

Zhou D, Cui Y, Han B., Graphene-based hybrid materials and their applications in energy storage and conversion. *Chin Sci Bull.* 2012; 57 (23):2983-2994.