



Ternari Berbasis Palladium pada Matriks N-rGO sebagai Peningkatan Aktivitas ORR dalam Media Alkalin

Palladium-Based Ternary Supported on N-rGO for Highly Activity ORR in Alkaline Media

Frizka Vietanti

Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Adhi Tama Surabaya
frizka@itats.ac.id

Abstrak

Oxygen Reduction Reaction (ORR) adalah reaksi dasar pada sel bahan bakar untuk menghasilkan energi listrik. Logam ternari berbasis Palladium (Pd-based) yang didepositkan pada matriks karbon mempunyai peranan penting untuk peningkatan kemampuan ORR. Logam ternari berbasis Pd-XY (XY = Fe, Co, Ni) yang didepositkan pada Nitrogen-doped graphene (N-rGO) mampu menghasilkan aktivitas ORR tinggi dalam media alkali. Metode yang digunakan pada penelitian ini diantaranya adalah hidrotermal mikrowave untuk mensintesis N-rGO, metode emulsi untuk mensintesis ternari Pd-XY, dan teknik rota-evaporasi untuk mendepositkan ternari Pd-XY pada N-rGO. Potensial onset dan densitas arus yang terukur adalah PdFeCo/N-rGO > PdCoNi/N-rGO > PdFeNi/N-rGO. Katalis PdFeCo/N-rGO menunjukkan jumlah transfer elektron tertinggi, mendekati transfer dominan empat elektron, dan menghasilkan % HO₂ terkecil. Hasil XRD PdFeCo/N-rGO juga menunjukkan ukuran kristal terkecil yang menyebabkan peningkatan aktivitas ORR. Distribusi yang homogen pada nanopartikel PdFeCo di atas lembaran N-rGO teramati dengan jelas pada FE-TEM.

Kata Kunci: ternari berbasis Pd-XY (XY = Fe, Ni, dan Co), N-rGO, ORR.

Abstract

The oxygen reduction reaction (ORR) is a fundamental reaction in fuel cells to generate power. Ternary Palladium (Pd)-based with carbon based catalyst plays an important role to enhance ORR activity. Herein, we reported three steps synthesis of ternary Pd-XY (XY = Fe, Co, Ni) incorporated Nitrogen-doped graphene (N-rGO) composite, which generated high ORR activity in alkaline media. This method involved a microwave hydrothermal to synthesize N-rGO, an emulsion to synthesize ternary Pd-XY, and a rota-evaporation technique to make a composite. The onset potential and current density of PdFeCo/N-rGO > PdCoNi/N-rGO > PdFeNi/N-rGO measured. The PdFeCo/N-rGO catalyst had demonstrated the highest electron transfer number, which was close to dominant four electron pathway, and also generated least yield of % HO₂. This confirmed to X-ray diffraction (XRD) pattern of PdFeCo/N-rGO also showed the smallest crystallite size thus led to increase ORR activity. The homogeneous distribution of PdFeCo nanoparticles over the layered N-rGO sheets was clearly observed from representative field emission transmission electron microscope (FE-TEM) images.

Keywords: ternary Pd-XY (XY = Fe, Ni, and Co), N-rGO, ORR.

1. PENDAHULUAN

ORR adalah reaksi dasar pada sel bahan bakar untuk menghasilkan listrik. Pada operasi sel bahan bakar, katalis Platina/Karbon (Pt/C) dikenal sebagai katalis yang menghasilkan performa ORR tinggi pada media alkali. Namun, katalis Pt/C memiliki beberapa kekurangan diantaranya adalah cadangan terbatas, mahal, dan ketidakstabilan tingkat ORR [1]. Ketidakstabilan tingkat ORR disebabkan oleh nanopartikel Pt memiliki kecenderungan untuk mengalami *Ostwald ripening* [2].

Sehingga beberapa strategi untuk mengatasi fenomena tersebut sedang dikembangkan yaitu dengan mengganti logam berbasis non-Pt.

Pada suatu pengujian katalis dalam media alkali menunjukkan bahwa logam berbasis Pd menghasilkan tingkat ORR yang tinggi dan stabilitas yang baik [3]. Selain itu, diantara beberapa logam transisi seperti Kobalt (Co), Nikel (Ni), dan Besi (Fe) juga banyak digunakan sebagai bifungsional katalis karena mampu meningkatkan kemampuan ORR [4]. Graphene dikenal sebagai matriks material yang mempunyai luas permukaan yang besar,

konduktivitas dan stabilitas tinggi, serta ikatan yang kuat dengan nanopartikel katalis dalam peningkatan kemampuan ORR [5-6]. N-rGO yang merupakan matriks graphene yang didoping dengan nitrogen juga membuktikan kemampuannya yang lebih tinggi dalam peningkatan ORR dibandingkan dengan matriks karbon [7].

Beberapa penelitian telah dikembangkan untuk meningkatkan kemampuan ORR yaitu nanokatalis berbasis Pd yang didepositkan dalam matriks N-rGO [8-9]. Namun dalam penelitian ini penulis telah mengembangkan lebih lanjut logam ternari berbasis Pd-XY (XY = Fe, Co, dan Ni) yang didepositkan pada matriks N-rGO.

2. METODE PENELITIAN

Sintesis N-rGO

Sintesis N-rGO menggunakan metode hidrotermal mikrowave. Sejumlah 50 mg oksida graphene (GO) dan 15000 mg urea dilarutkan pada 35 ml air distilasi. Larutan tersebut diultrasonifikasi selama 2 jam agar homogen. Setelah larutan homogen, larutan tersebut dituangkan pada Teflon-lined autoclave yang selanjutnya dilakukan proses hidrotermal mikrowave pada temperatur 180°C selama 30 menit. Kemudian larutan tersebut dicuci dengan menggunakan air distilasi beberapa kali untuk menghilangkan kontaminan prekursor dan pemisahan endapan. Setelah mencapai pH netral, endapan tersebut dikeringkan selama semalam.

Sintesis Ternari Pd-XY (XY=Fe, Co, dan Ni)

Sintesis ternari Pd-XY (XY=Fe, Co, dan Ni) menggunakan metode emulsi. Material prekursor yang digunakan diantaranya adalah Palladium (II) acetylacetonate dengan kadar 35%, Iron (III) acetylacetonate dengan kadar 99+%, Cobalt (II) acetylacetonate dengan kadar 99%, dan Nickel (II) acetylacetonate dengan kadar 96%. Perbandingan rasio molar ternari Pd-XY adalah 3:1:1. Perbandingan rasio molar tersebut dilarutkan pada benzil alkohol, asam oleat, dan oleylamine sebagai agen pereduksi. Kemudian larutan tersebut dinetralisasi menggunakan gas nitrogen dan dipanaskan pada temperatur 150°C selama 30 menit untuk mereduksi logam prekursor. Selanjutnya dilakukan pemanasan kedua hingga temperatur 200°C dan ditahan selama 40 menit untuk pembentukan logam ternari Pd-XY. Setelah proses pemanasan, larutan tersebut didinginkan hingga mencapai temperatur kamar dan dilakukan proses pemisahan endapan menggunakan mesin sentrifugasi. Kemudian endapan hitam yang dihasilkan tersebut dicuci menggunakan larutan toluene satu kali dan larutan etanol tiga kali untuk menghilangkan sisa

kontaminan prekursor. Setelah proses pencucian, endapan hitam tersebut dikeringkan selama semalam.

Sintesis Ternari Pd-XY/N-rGO

Sintesis ternari Pd-XY/N-rGO menggunakan metode rota-evaporasi. Perbandingan rasio massa antara Pd-XY dan N-rGO adalah 2:3. Perbandingan rasio massa tersebut dilarutkan pada 10 ml N-hexane. Kemudian larutan disonifikasi selama 10 menit agar terdispersi dan diaduk selama 2 jam. Selanjutnya dilakukan teknik rota-evaporasi menggunakan mesin rota-evaporator pada tekanan 90 hPa dan temperatur 40°C.

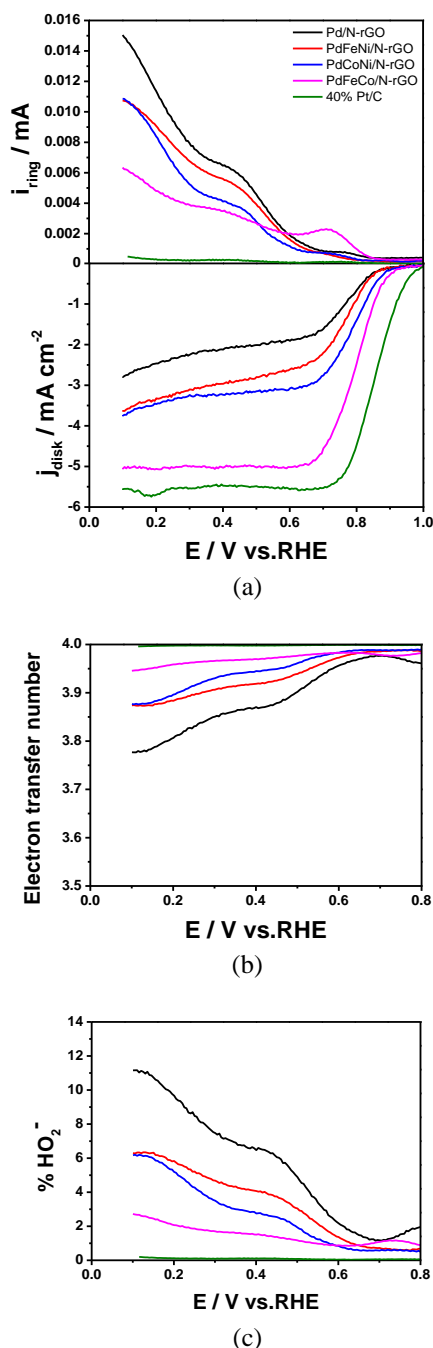
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Oxygen Reduction Reaction (ORR)

Kurva polarisasi ORR untuk ternari Pd-XY/N-rGO (XY = Fe, Co, dan Ni) dalam larutan 0.1 M KOH + O₂ jenuh dengan menggunakan *rotating ring disk current* (RRDE) pada kecepatan 1600 rpm ditunjukkan pada Gambar 1 (a). Terdapat dua kurva polarisasi yaitu bagian atas menunjukkan kurva *disk current* I_D dan bagian bawah menunjukkan kurva *ring current* I_R. Nilai potensial onset dan densitas arus pada masing-masing sampel ditunjukkan pada Tabel 1. Tingginya potensial onset dan densitas arus dari masing-masing logam ternari Pd-XY/N-rGO dibandingkan dengan Pd/N-rGO menunjukkan adanya pengaruh logam transisi XY (XY = Fe, Co, dan Ni) mampu meningkatkan aktivitas ORR. Penggabungan atom Fe, Co, dan Ni pada nanopartikel Pd menyebabkan terjadinya perubahan energi Gibbs yang dapat meningkatkan aktivitas katalis Pd [10-11]. Potensial onset tertinggi ditunjukkan pada katalis PdFeCo/N-rGO yang mendekati potensial onset Pt/C. Penggabungan Co menyebabkan penurunan ukuran partikel kristal sehingga meningkatkan aktivitas ORR [12]. Hal ini berkorelasi dengan hasil perhitungan ukuran kristal menggunakan Debye-Scherrer pada Tabel 3. Selain itu juga dipengaruhi oleh ikatan kuat antara Fe dan N-rGO pada katalis yang dapat meningkatkan aktivitas ORR [13-14]. Distribusi partikel yang homogen pada katalis dapat meningkatkan aktivitas ORR [15], hal ini juga berkorelasi dengan hasil FE-TEM dari PdFeCo/N-rGO pada Gambar 3.

Jumlah transfer elektron dan prosentase peroksida (HO₂⁻) dari masing-masing sampel ditunjukkan pada Gambar 1 (b) dan (c). PdFeCo/N-rGO menghasilkan jumlah transfer elektron terbesar mendekati transfer dominan 4 elektron dan prosentase HO₂⁻ terkecil dari Pt/C (Tabel 2). Transfer dominan 4 elektron menunjukkan adanya reduksi langsung dari O₂ menjadi H₂O dalam operasi sel bahan bakar [16]. Semakin rendah jumlah transfer elektron maka semakin tinggi prosentase HO₂⁻

yang mengindikasikan proses reduksi tidak sempurna dalam operasi sel bahan bakar [17].



Gambar 1. Kurva polarisasi ORR dalam larutan 0.1 M KOH + O₂ jenuh pada kecepatan 1600 rpm (a) *ring-disk current*, (b) jumlah transfer elektron, dan (c) % HO₂⁻

Tabel 1. Nilai potensial onset dan densitas arus

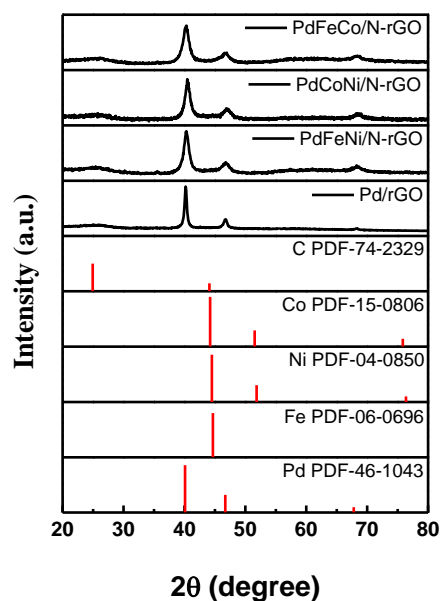
Katalis	Potensial onset [V vs. RHE]	Densitas arus pada 0.1 V vs. RHE [mA cm ⁻²]
Pd/N-rGO	0.86	2.78
PdFeNi/N-rGO	0.87	3.63
PdCoNi/N-rGO	0.89	3.73
PdFeCo/N-rGO	0.93	5.05
40% Pt/C	0.99	5.55

Tabel 2. Nilai jumlah transfer elektron dan % HO₂⁻

Katalis	Jumlah transfer elektron	% HO ₂ ⁻
Pd/N-rGO	3.87	6.23
PdFeNi/N-rGO	3.93	3.43
PdCoNi/N-rGO	3.94	2.83
PdFeCo/N-rGO	3.96	2.00
40% Pt/C	4.00	0.00

Difraksi Sinar-X (XRD)

Pola XRD antara Pd/N-rGO dan ternari Pd-XY/N-rGO ditunjukkan pada Gambar 2. Puncak difraksi dari Pd/N-rGO terletak pada $2\theta = 23.59^\circ$ yang menunjukkan karakteristik N-rGO, selanjutnya pada $2\theta = 40.1^\circ$, 46.7° , and 67.8° yang menunjukkan karakteristik dari fcc Pd masing-masing pada bidang (111), (200), dan (220) (PDF 46-1043). Puncak difraksi ternari Pd-XY/N-rGO ditabelkan pada Tabel 3. Pola difraksi dari ternari Pd-XY/N-rGO tidak menunjukkan adanya puncak difraksi Ni (PDF 04-0850), Co (PDF 15-0806), atau Fe (PDF 06-0696) yang mengindikasikan bahwa penggabungan logam transisi dalam ukuran kecil dan jumlah yang sedikit [18]. Melainkan penggabungan logam transisi memberikan pengaruh terhadap pergeseran 2θ ke kanan, hal ini dikarenakan struktur fcc Pd membentuk fase intermetalik [19].



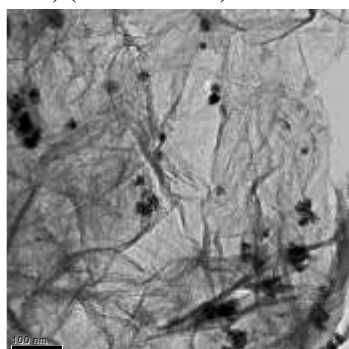
Gambar 2. Pola difraksi sinar-X

Tabel 3. Puncak difraksi 2θ dan ukuran kristal

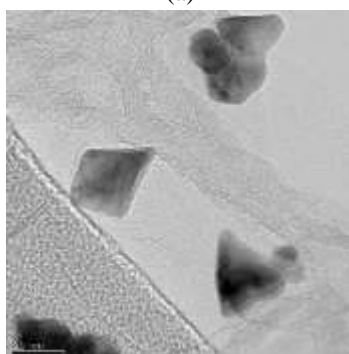
Katalis	Puncak difraksi 2θ pada bidang (111) [°]	Ukuran kristal [nm]
Pd/N-rGO	40.10	16.29
PdFeNi/N-rGO	40.33	8.02
PdCoNi/N-rGO	40.53	7.61
PdFeCo/N-rGO	40.26	7.08

Field Emission Transmission Electron Microscope (FE-TEM)

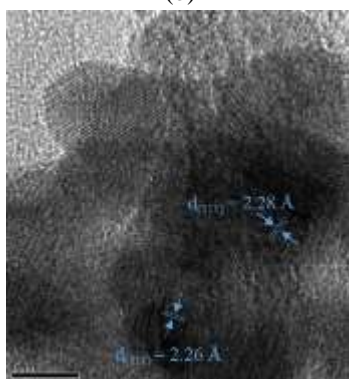
Distribusi partikel ternari PdFeCo pada lembaran N-rGO ditunjukkan pada Gambar 3. Gambar 3 (a) menunjukkan nanopartikel PdFeCo terdistribusi secara homogen pada permukaan N-rGO dengan ukuran partikelnya antara 10-20 nm. Ukuran kristal yang terukur pada FE-TEM lebih besar dibandingkan dengan ukuran kristal yang terukur dari Debye-Scherrer (Tabel 3), hal ini dikarenakan struktur partikel yang saling menumpuk. Gambar 3 (b) menunjukkan bahwa nanopartikel mempunyai bentuk struktur persegi yang tidak beraturan. Ketidakteraturan bentuk ini mengindikasikan adanya pengaruh variasi logam transisi pada struktur Pd [20]. Gambar 3 (c) merupakan TEM dengan resolusi tinggi (HR-TEM), menunjukkan jarak antar kisi partikel PdFeCo yang terukur 0.226 nm dan 0.228 nm yang mendekati kisi (111) fcc Pd (0.224 nm) (PDF 46-1043).



(a)



(b)



(c)

Gambar 3. (a,b) TEM dan (c) HR-TEM PdFeCo/N-rGO

4. PENUTUP

Kesimpulan

Berdasarkan hasil pengujian ORR dalam media alkalin disimpulkan bahwa PdFeCo/N-rGO merupakan katalis terbaik dengan nilai potensial onset dan densitas arus tertinggi mendekati Pt/C. Jumlah elektron transfer tertinggi mendekati empat elektron dan prosentase HO_2^- terkecil menunjukkan katalis PdFeCo/N-rGO mampu mereduksi O_2 menjadi H_2O dalam operasi sel bahan bakar. Pada hasil pengukuran ukuran kristal, PdFeCo/N-rGO menghasilkan ukuran kristal terkecil sehingga dapat meningkatkan aktivitas ORR. Distribusi nanopartikel PdFeCo yang homogen pada lembaran graphene juga teramati dengan jelas dari gambar FE-TEM.

Saran

Berdasarkan hasil temuan penulis dapat dilakukan sebuah penelitian lanjutan untuk mengetahui stabilitas dari katalis PdFeCo/N-rGO sehingga diharapkan katalis ini mampu mereduksi penggunaan katalis Pt/C sebagai katalis sel bahan bakar dalam media alkalin.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] A. Zadick, L. Dubau, N. Sergent, G. Berthome, M. Chatenet, Huge instability of Pt/C catalysts in alkaline medium. *ACS Catalysis*, 5 (2015) 4819-4824.
- [2] H.R. Colón-Mercado, B.N. Popov, Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 155 (2006) 253-263.
- [3] J.H. Shim, Y.S. Kim, M. Kang, C. Lee, Y. Lee, Electrocatalytic activity of nanoporous Pd and Pt: effect of structural features. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 3974-3979.
- [4] H. Osgood, S.V. Devaguptapu, H. Xu, J. Cho, G. Wu, Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. *Nano Today*, 11 (2016) 601-625.
- [5] L. Tao, Q. Wang, S. Dou, Z. Ma, J. Huo, S. Wang, L. Dai, Edge-rich and dopant-free graphene as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Chemical Communications*, 52 (2016) 2764-2767.
- [6] H. Peng, Z. Mo, S. Liao, H. Liang, L. Yang, F. Luo, H. Song, Y. Zhong, B. Zhang, High performance Fe- and N-doped carbon catalyst with graphene structure for oxygen reduction. *Scientific reports*, 3 (2013) 1765.
- [7] J. Xu, M. Wang, N.P. Wickramaratne, M. Jaroniec, S. Dou, L. Dai, High-Performance Sodium Ion Batteries Based on a 3D Anode from Nitrogen-

- Doped Graphene Foams. *Advanced materials*, 27 (2015) 2042-2048.
- [8] Z.-J. Lu, S.-J. Bao, Y.-T. Gou, C.-J. Cai, C.-C. Ji, M.-W. Xu, J. Song, R. Wang, Nitrogen-doped reduced-graphene oxide as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *Rsc Advances*, 3 (2013) 3990-3995.
- [9] Y.-H. Lee, K.-H. Chang, C.-C. Hu, Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes. *Journal of Power Sources*, 227 (2013) 300-308.
- [10] D. Wang, H.L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D.A. Muller, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts. *Nature materials*, 12 (2013) 81.
- [11] L. Bu, N. Zhang, S. Guo, X. Zhang, J. Li, J. Yao, T. Wu, G. Lu, J.Y. Ma, D. Su, X. Huang, Biaxially strained PtPb/Pt core/shell nanoplate boosts oxygen reduction catalysis. *Science*, 354 (2016) 1410-1414.
- [12] W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, D.L. Akins, Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 167 (2007) 243-249.
- [13] M. Tarasevich, G. Zhutaeva, V. Bogdanovskaya, M. Radina, M. Ehrenburg, A. Chalykh, Oxygen kinetics and mechanism at electrocatalysts on the base of palladium-iron system. *Electrochimica acta*, 52 (2007) 5108-5118.
- [14] V.A. Setyowati, H.C. Huang, C.C. Liu, C.H. Wang, Effect of iron precursors on the structure and oxygen reduction activity of iron-nitrogen-carbon catalysts. *Electrochimica Acta*, 211 (2016) 933-940.
- [15] D.A. Stevens, J.R. Dahn, Electrochemical characterization of the active surface in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) A770-A775.
- [16] L. Sun, B. Liao, X. Ren, Y. Li, P. Zhang, L. Deng, Y. Gao, Ternary PdNi-based nanocrystals supported on nitrogen-doped reduced graphene oxide as highly active electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 235 (2017) 543-552.
- [17] G.A. Goenaga, A.L. Roy, N.M. Cantillo, S. Foister, T.A. Zawodzinski, A family of platinum group metal-free catalysts for oxygen reduction in alkaline media. *Journal of Power Sources*, 395 (2018) 148-157.
- [18] Y.-H. Cho, O.-H. Kim, D.Y. Chung, H. Choe, Y.-H. Cho, Y.-E. Sung, PtPdCo ternary electrocatalyst for methanol tolerant oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, 154 (2014) 309-315.
- [19] C. He, J. Tao, P.K. Shen, Solid Synthesis of Ultrathin Palladium and Its Alloys' Nanosheets on RGO with High Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis*, 8 (2018) 910-919.
- [20] H. Peng, F. Liu, X. Liu, S. Liao, C. You, X. Tian, H. Nan, F. Luo, Z. Fu, P. Huang, Effect of transition metals on the structure and performance of the doped carbon catalysts derived from polyaniline and melamine for ORR application. *ACS Catalysis*, 4 (2014) 3797-3805.