

**PENGARUH SUHU KARBONISASI DAN PENAMBAHAN UREA PADA SINTESIS  
*N-DOPED* KARBON AKTIF DARI LIMBAH AKAR WANGI DENGAN  
KARBONISASI HIDROTERMAL DAN AKTIVASI KIMIA**

**CHE 183640-02 Penelitian**

Disusun untuk memenuhi tugas akhir guna mencapai gelar  
sarjana di bidang ilmu Teknik Kimia

oleh:

**Evelyn Yuliani**

(2017620005)

Pembimbing:

**Ratna Frida Susanti, Ph.D.**



**PROGRAM STUDI SARJANA TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN  
BANDUNG  
2021**

## LEMBAR PENGESAHAN

**JUDUL : PENGARUH SUHU KARBONISASI DAN PENAMBAHAN UREA PADA SINTESIS *N-DOPED* KARBON AKTIF DARI LIMBAH AKAR WANGI DENGAN KARBONISASI HIDROTERMAL DAN AKTIVASI KIMIA**

**CATATAN :**

Telah diperiksa dan disetujui,  
Bandung, 1 September 2021

Pembimbing Utama



**Ratna Frida Susanti, Ph.D.**

## LEMBAR REVISI

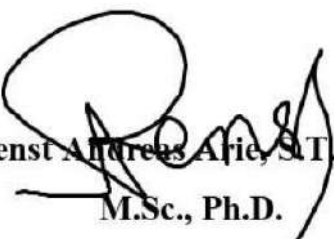
**JUDUL : PENGARUH SUHU KARBONISASI DAN PENAMBAHAN UREA PADA SINTESIS *N-DOPED* KARBON AKTIF DARI LIMBAH AKAR WANGI DENGAN KARBONISASI HIDROTERMAL DAN AKTIVASI KIMIA**

**CATATAN :**

Telah diperiksa dan disetujui,  
Bandung, 1 September 2021

Penguji Pertama

Penguji Kedua

  
Arenst Andreas Alie, S.T., S.Si.,  
M.Sc., Ph.D.

  
Hans Kristanto, S.T., M.T.



**PROGRAM STUDI SARJANA TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN**

### **SURAT PERNYATAAN**

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Evelyn Yuliani

NRP : 6217005

dengan ini menyatakan bahwa laporan penelitian dengan judul:

**Pengaruh Suhu Karbonisasi dan Penambahan Urea pada Sintesis *N-doped* Karbon Aktif dari Limbah Akar Wangi dengan Karbonisasi Hidrotermal dan Aktivasi Kimia**

adalah hasil pekerjaan saya dan seluruh ide, pendapat atau materi dari sumber lain telah dikutip dengan cara penulisan referensi yang sesuai.

Pernyataan ini saya buat dengan sebenar-benarnya dan jika pernyataan ini tidak sesuai dengan kenyataan, maka saya bersedia menanggung sanksi sesuai dengan peraturan yang berlaku.

Bandung, 9 Agustus 2021



Evelyn Yuliani

(6217005)

## INTISARI

Superkapasitor dan baterai merupakan alternatif penyimpanan energi. Keduanya memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing yang membuat banyak penelitian mulai bergerak ke arah kapasitor ion litium. Kapasitor ion litium merupakan salah satu jenis superkapasitor yaitu *hybrid capacitor*. Kapasitor ion litium memiliki proses difusi ion litium yang lambat sehingga memiliki *energy density* dan *power density* yang lebih rendah dibandingkan baterai ion litium meskipun lebih tinggi dibandingkan EDLC. Oleh karena itu, *N-doped* karbon aktif digunakan sebagai elektroda sehingga terjadi peningkatan konduktivitas elektrik dan kapasitansi. Karbon aktif dari biomassa memiliki keuntungan antara lain ukuran porositas dan kandungan *functional groups* di permukaan dapat disesuaikan. Salah satu biomassa yang dapat disintesis menjadi karbon aktif adalah limbah akar wangi karena merupakan biomassa lignoselulosa dengan kandungan lignin yang tinggi dan material inorganik berupa *ash* yang rendah.

Tujuan penelitian ini adalah untuk melakukan sintesis karbon aktif yang dapat diaplikasikan pada katoda kapasitor ion litium serta mempelajari pengaruh suhu karbonisasi dan rasio urea terhadap morfologi, luas permukaan dan gugus fungsi permukaan dari karbon aktif yang diperoleh. Sintesis karbon aktif dibagi menjadi 2 tahapan yaitu karbonisasi dan aktivasi kimia. Metode karbonisasi yang digunakan adalah karbonisasi hidrotermal dengan variasi suhu 200°C dan 225°C selama 24 jam. Selain karbonisasi hidrotermal, dilakukan pula pirolisis 2 tahap sebagai pembanding. Pada proses sintesis karbon aktif ini, urea digunakan sebagai sumber nitrogen dengan rasio berat limbah akar wangi terhadap urea yaitu 1:3. Metode aktivasi yang digunakan adalah aktivasi kimia dengan *activating agent* berupa KOH. *N-doped* karbon aktif yang diperoleh dianalisis menggunakan BET, SEM-EDX, FTIR dan XRD guna mengetahui morfologi, komposisi, luas permukaan, gugus fungsi permukaan dan kristalinitas yang diperoleh.

Penambahan urea menyebabkan terjadinya peningkatan *yield* karbon aktif untuk metode karbonisasi hidrotermal dan metode pirolisis, sedangkan peningkatan suhu karbonisasi menyebabkan terjadinya penurunan *yield* karbon aktif. Melalui karakterisasi BET, diketahui bahwa penambahan urea dan peningkatan suhu karbonisasi menyebabkan terjadinya peningkatan luas permukaan. Luas permukaan terbesar diperoleh oleh metode pirolisis dengan penambahan urea dengan luas 1474,3804 m<sup>2</sup>/g. Melalui karakterisasi SEM, diketahui bahwa penambahan urea dan peningkatan suhu karbonisasi hidrotermal menyebabkan pori yang terbentuk semakin banyak. Selain itu, penambahan urea juga menyebabkan terbentuknya struktur yang tipis. Melalui karakterisasi SEM-EDX, diketahui bahwa sampel dengan metode pirolisis memiliki kandungan unsur nitrogen terbanyak yaitu 7,38%. Melalui karakterisasi XRD, diperoleh puncak (002) dan (100) untuk seluruh sampel secara berturut-turut berada di rentang 26,2°-27,4° dan 42,9°-43,2°. Selain itu, diketahui seluruh sampel bersifat dominan *amorphous* dengan %*amorphous* tertinggi yaitu 90,5% diperoleh oleh sampel dengan karbonisasi hidrotermal variasi suhu karbonisasi 225°C.

Kata Kunci: *N-doped* Karbon Aktif, Limbah Akar Wangi, Karbonisasi Hidrotermal, Urea, Aktivasi Kimia, Suhu

## *ABSTRACT*

Alternative energy storage such as supercapacitors and batteries both have advantages and disadvantages of each that makes a lot of research began to move towards lithium-ion capacitors. Lithium-ion capacitors are one of the hybrid capacitors types. Lithium-ion capacitors have a slow process of lithium-ion diffusion so that they have lower energy density and power density compared to lithium-ion batteries even though they are still higher than EDLC. Therefore, N-doped activated carbon is used as an electrode which results in increases in electrical conductivity and capacitance. Activated carbon from biomass has advantages including adjustable porosity size and functional group contents. One of the biomass that can be synthesized into activated carbon is vetiver root oil waste because of its high lignin content and low inorganic material in the form of ash.

The purpose of this study is to synthesize activated carbon which later on can be applied to lithium-ion capacitor cathodes and also to study the effect of carbonization suhu, the ratio of urea to morphology, surface urea, and surface functional groups. Synthesis of activated carbon is divided into 2 stages, namely carbonization and chemical activation. The carbonization method used in this study is hydrothermal carbonization with temperature variations of 200°C dan 225°C for 24 hours. In addition to hydrothermal carbonization, 2-stage pyrolysis was also carried out as a comparison. In this activated carbon synthesis process, urea is used as a nitrogen source with a weight ratio of vetiver waste to urea, which is 1:3. The activation method used is chemical activation with an activating agent in the form of KOH. The N-doped activated carbon obtained will be analyzed using BET, SEM-EDX, FTIR and XRD to determine the morphology, composition, surface area, surface functional groups and crystallinity obtained.

The addition of urea causes an increase in the yield of activated carbon for the hydrothermal carbonization method and the pyrolysis method, while the increase in the carbonization temperature causes a decrease in the yield of activated carbon. Through the characterization of BET, it is known that the addition of urea and an increase in the carbonization temperature cause an increase in the surface area. The largest surface area obtained by the pyrolysis method with the addition of urea with an area of 1474,3804 m<sup>2</sup>/g. Through SEM characterization, it was found that the addition of urea and an increase in the hydrothermal carbonization temperature caused more pores to form. In addition, the addition of urea also causes the formation of a thin structure. Through SEM-EDX characterization, it is known that the sample using the pyrolysis method has the highest nitrogen content, which is 7.38%. Through XRD characterization, the peaks (002) and (100) for all samples were in the range of 26.2°-27.4° and 42.9°-43.2°, respectively. In addition, it is known that all samples are dominantly amorphous with the highest % amorphous, namely 90.5%, obtained by samples with hydrothermal carbonization with a carbonization temperature variation of 225°C.

Keywords : N-doped Activated Carbon, Vetiver Roots Waste, Hydrothermal Carbonization, Urea, Chemical Activation, Temperature

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Tuhan Yang Maha Esa atas segala rahmat, berkat dan anugerah yang diberikan-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan penelitian yang berjudul “Pengaruh Suhu Karbonisasi dan Penambahan Urea pada Sintesis *N-doped* Karbon Aktif dari Limbah Akar Wangi dengan Karbonisasi Hidrotermal dan Aktivasi Kimia” sesuai dengan waktu yang ditentukan.

Dalam penyusunan laporan penelitian ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada seluruh pihak yang telah senantiasa membantu penulis menyusun proposal penelitian dan seminar ini, terkhusus kepada:

1. Ratna Frida Susanti, Ph.D. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan, bimbingan, masukan, saran, dan motivasi yang sangat bermanfaat bagi penulis selama menyusun laporan penelitian ini.
2. Orangtua dan keluarga yang selalu memberikan dukungan, doa, dan motivasi selama menyusun laporan penelitian ini.
3. Roselyn Agustina Djunaedi yang telah berjuang bersama-sama dan memberikan motivasi serta saran selama menyusun laporan penelitian ini.
4. Frensisca Violin yang selalu memberikan dukungan, saran dan motivasi selama menyusun laporan penelitian ini.
5. Teman-teman penulis yang selalu memberikan dukungan, saran dan motivasi selama menyusun laporan penelitian ini.

Akhir kata, penulis menyadari bahwa laporan penelitian ini tidak luput dari kekurangan dan jauh dari sempurna. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun dari pembaca sehingga penulis dapat memperbaiki laporan penelitian. Penulis berharap agar laporan penelitian ini bermanfaat bagi banyak pihak.

Bandung, 9 Agustus 2021

Penulis

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL .....	i
LEMBAR PENGESAHAN .....	ii
SURAT PERNYATAAN .....	iii
LEMBAR REVISI.....	iv
KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI .....	vi
DAFTAR GAMBAR.....	ix
DAFTAR TABEL .....	xi
INTISARI.....	xii
<i>ABSTRACT</i> .....	xiii
BAB I PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Tema Sentral Masalah .....	5
1.3 Identifikasi Masalah .....	5
1.4 Tujuan Penelitian.....	5
1.5 Premis .....	5
1.7 Manfaat Penelitian.....	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....	11
2.1 Karbon Aktif.....	11
2.2 Limbah Akar Wangi .....	13
2.2.1 Selulosa (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> .....	14
2.2.2 Hemiselulosa (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> .....	16
2.2.3 Lignin.....	18
2.3.1 <i>Pre-treatment</i> .....	19
2.3.2 Karbonisasi .....	22
2.3.2.1 Karbonisasi Termal.....	22
2.3.2.2 Karbonisasi Hidrotermal.....	23
2.3.3 Aktivasi.....	27
2.3.3.1 Aktivasi Fisika (Termal).....	28
2.3.3.2 Aktivasi Kimia.....	29
2.3.3.2.1 Aktivasi dengan Zinc Klorida (ZnCl <sub>2</sub> ) .....	30
2.3.3.2.2 Aktivasi dengan Asam Fosfat (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) .....	31



2.3.3.2.3 Aktivasi dengan Kalium Hidroksida (KOH) .....	32
2.4 Superkapasitor .....	33
2.5 Metode Karakterisasi .....	39
2.5.1 BET ( <i>Brunauer-Emmett-Teller</i> ) .....	40
2.5.2 <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX) .....	41
2.5.3 FTIR ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> ) .....	42
2.5.4 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD) .....	44
BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....	45
3.1 Tahap Penelitian .....	45
3.2 Peralatan dan Bahan yang Digunakan .....	45
3.3 Skema Penelitian .....	46
3.4 Variasi Penelitian .....	47
3.5 Prosedur Percobaan .....	47
3.5.1 Sintesis Karbon Aktif .....	47
3.5.1.1 Karbonisasi Hidrotermal .....	47
3.5.1.2 Pirolisis .....	48
3.5.1.3 Aktivasi Kimia dengan KOH .....	49
3.5.2 Karakterisasi Karbon Aktif .....	50
3.6 Lokasi dan Jadwal Kerja Penelitian .....	51
BAB IV PEMBAHASAN .....	53
4.1 Variasi Penelitian .....	53
4.2 Sintesis <i>Hydrochar</i> dengan Karbonisasi Hidrotermal dan Pirolisis .....	53
4.3 Sintesis Karbon Aktif .....	55
4.4 Hasil Karakterisasi .....	57
4.4.1 Karakterisasi <i>Brunauer-Emmett-Teller</i> (BET) .....	57
4.4.2 Karakterisasi <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (FTIR) .....	59
4.4.3 Karakterisasi <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX) .....	61
4.4.4 Karakterisasi <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD) .....	65
4.5 Perbandingan Hasil .....	67
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN .....	69
5.1 Kesimpulan .....	69
5.2 Saran .....	70

DAFTAR PUSTAKA.....	71
LAMPIRAN A <i>MATERIAL SAFETY DATA SHEET</i> .....	81
A.1 Urea.....	81
A.2 Kalium Hidroksida.....	82
A.3 Asam Klorida.....	83
A.4 Etanol.....	84
LAMPIRAN B CONTOH PERHITUNGAN.....	85
B.1 Perolehan <i>Yield Hydrochar</i> .....	85
B.2 Perolehan <i>Yield Karbon Aktif</i> .....	85

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 1.1</b> Pekiraan Permintaan Penyimpanan Energi Dunia [1].....	1
<b>Gambar 1.2</b> Produksi Minyak Akar Wangi di Dunia per Tahun [11].....	3
<b>Gambar 2.1</b> Skema Ukuran Pori Karbon Aktif [14] .....	12
<b>Gambar 2.2</b> Bentuk Partikel Karbon Aktif [14].....	13
<b>Gambar 2.3</b> Tanaman Akar Wangi .....	13
<b>Gambar 2.4</b> Struktur Molekul dari Selulosa [35].....	15
<b>Gambar 2.5</b> Mekanisme Pembentukan <i>Hydrochar</i> dari Selulosa [34] .....	16
<b>Gambar 2.6</b> Struktur Molekul Hemiselulosa [35].....	17
<b>Gambar 2.7</b> Mekanisme Pembentukan <i>Hydrochar</i> dari Hemiselulosa [33] .....	17
<b>Gambar 2.8</b> Struktur Molekul dari Lignin [35].....	18
<b>Gambar 2.9</b> Mekanisme Pembentukan <i>Hydrochar</i> dari Lignin [33] .....	18
<b>Gambar 2.10</b> Skema <i>Pre-treatment</i> Biomassa Lignoselulosa [32].....	19
<b>Gambar 2.11</b> Diagram Fasa Air [52] .....	24
<b>Gambar 2.12</b> Grafik <i>Ragone</i> [70] .....	34
<b>Gambar 2.13</b> Struktur Kapasitor Ion Lithium [70] .....	37
<b>Gambar 2.14</b> Bentuk Fisik EDLC dan Kapasitor Ion Litium .....	37
<b>Gambar 2.15</b> Konfigurasi Atom Nitrogen di <i>N-doped Carbons</i> [16] .....	39
<b>Gambar 2.16</b> Skema Alat BET [81].....	41
<b>Gambar 2.17</b> Hasil SEM dari Limbah Obat Herbal Tiongkok dengan magnifikasi x 6000 (a)Sebelum Aktivasi, (b)Aktivasi dengan $H_3PO_4$ , (c)Aktivasi dengan KOH dan (d)Aktivasi dengan $ZnCl_2$ [85].....	42
<b>Gambar 2.18</b> Skema Mekanisme Kerja SEM [86] .....	42
<b>Gambar 2.19</b> Skema Mekanisme Kerja FTIR [90] .....	43
<b>Gambar 2.20</b> Spektrum FTIR <i>Char</i> Akar Wangi [6] .....	43
<b>Gambar 2.21</b> Mekanisme <i>X-ray Diffraction</i> [91].....	44
<b>Gambar 3.1</b> Skema Penelitian.....	46
<b>Gambar 3.2</b> Diagram Alir Prosedur Karbonisasi Hidrotermal .....	48
<b>Gambar 3.3</b> Diagram Alir Prosedur Pre-Karbonisasi .....	49
<b>Gambar 3.4</b> Diagram Alir Prosedur Aktivasi Kimia.....	50
<b>Gambar 4.1</b> Hasil BET Karbon Aktif (a) Kurva Adsorpsi Isoterm (b) <i>Pore Width</i> .....	57
<b>Gambar 4.2</b> Hasil FTIR (a) Limbah Akar Wangi (b) <i>Hydrochar</i> .....	60
<b>Gambar 4.3</b> Hasil Analisis SEM Limbah Akar Wangi.....	61

<b>Gambar 4.4</b> Hasil Analisis SEM <i>Hydrochar</i> (a) H-200 (b) H-225 (c) H-200-N (d) H-225-N .....	62
<b>Gambar 4.5</b> Hasil analisis SEM Karbon Aktif (a) ACH-200 (b) ACH-225 (c) ACH-200-N (d) ACH-225-N (e) ACP-800 (f) ACP-800-N.....	63
<b>Gambar 4.6</b> Grafik XRD Karbon Aktif (a) dengan Penambahan Urea (b) Tanpa Penambahan Urea .....	65
<b>Gambar 4.7</b> Grafik XRD untuk Sampel Dominan (a) <i>Amorphous</i> dan (b) <i>Crystalline</i> .....	66

## DAFTAR TABEL

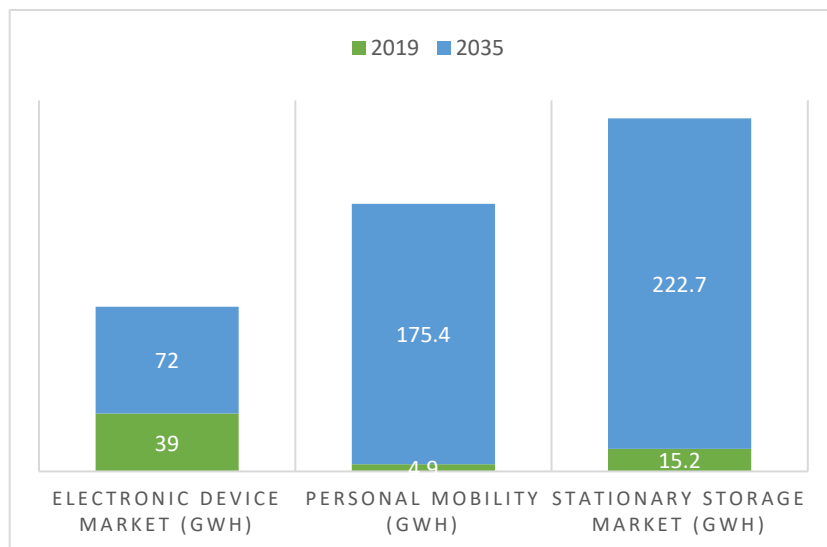
<b>Tabel 1.1</b> Tabel Rincian Penghasilan di Kabupaten Garut [13] .....	3
<b>Tabel 1.2</b> Tabel Premis .....	7
<b>Tabel 2.1</b> Ukuran Pori Karbon Aktif [28].....	12
<b>Tabel 2.2</b> Komposisi Akar Wangi [6].....	14
<b>Tabel 2.3</b> Perbandingan <i>Physical</i> dan <i>Chemical Pre-treatments</i> [42], [43], [40], [32], [38] .....	20
<b>Tabel 2.4</b> Perbandingan Karbonisasi Hidrotermal dengan Berbagai Metode.....	24
<b>Tabel 2.5</b> Sifat Fisika dan Kimia Air pada Kondisi Ruangan, Subkritik dan Superkritik [52] .....	25
<b>Tabel 2.6</b> Perbandingan Superkapasitor dengan Baterai Konvensional [69] .....	34
<b>Tabel 2.7</b> Perbandingan Baterai Ion Litium, Kapasitor Ion Litium dan EDLC [77] .....	36
<b>Tabel 2.8</b> Cakupan Evaluasi Metode Analisa [42] .....	39
<b>Tabel 3.1</b> Variasi Penelitian.....	47
<b>Tabel 3.2</b> Jadwal Penelitian .....	52
<b>Tabel 4.1</b> Data Variasi Penelitian .....	53
<b>Tabel 4.2</b> Hasil <i>Yield Hydrochar</i> dengan Karbonisasi Hidrotermal dan Pirolisis .....	54
<b>Tabel 4.3</b> Hasil <i>Yield</i> Karbon Aktif dengan Aktivasi Kimia .....	56
<b>Tabel 4.4</b> Hasil Karakterisasi BET Karbon Aktif.....	58
<b>Tabel 4.5</b> Komposisi Komponen dalam <i>N-doped Hydrochar</i> dan Karbon Aktif.....	64
<b>Tabel 4.6</b> Data Kristalinitas Sampel Karbon Aktif.....	66
<b>Tabel 4.7</b> Perbandingan Hasil Penelitian.....	68

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Kebutuhan energi dunia mengalami peningkatan setiap tahunnya sehingga dibutuhkanlah alternatif penyimpanan energi. Permintaan penyimpanan energi dunia diperkirakan akan terus mengalami peningkatan yang pesat hingga tahun 2035 dan selanjutnya seperti yang disajikan pada **Gambar 1.1**. Permintaan yang paling banyak berasal dari *stationary storage* yang merupakan pengembangan penyimpanan energi yang terbarukan yang mulai bergerak ke arah penggunaan baterai ion litium dan superkapasitor. Selain itu, terdapat pula permintaan untuk *personal mobility* berupa pengembangan otomotif dan *electronic device* berupa *smartphones*, *laptops*, *tablets*, *power banks* dan lain-lain [1]. Banyaknya permintaan ini mendesak dunia untuk mencari alternatif penyimpanan energi yang dapat digunakan berulang kali dan ramah lingkungan. [2]



**Gambar 1.1** Pekiraan Permintaan Penyimpanan Energi Dunia [1]

Penyimpanan energi yang umum digunakan adalah baterai dan superkapasitor. Namun, keduanya memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing. Superkapasitor memiliki kapasitas pemakaian yang lebih besar, *power density* yang lebih tinggi dan kemampuan *charge-discharge* yang lebih cepat dibandingkan dengan baterai. Namun, kekurangan dari superkapasitor adalah memiliki *energy density* yang lebih kecil daripada baterai [2].

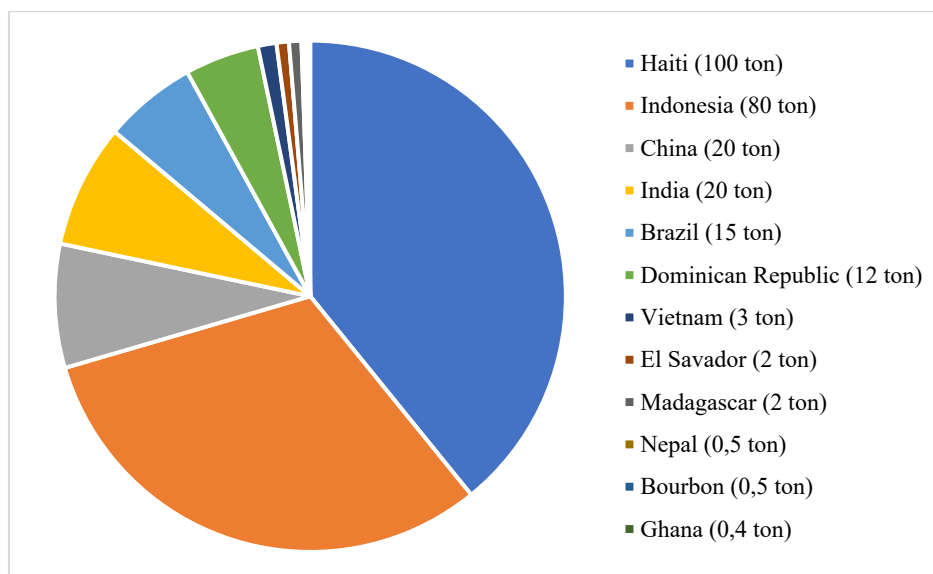
Kelebihan dan kekurangan yang dimiliki oleh baterai ion litium dan superkapasitor membuat banyak penelitian yang mulai bergerak ke arah kapasitor ion litium. Kapasitor ion litium merupakan salah satu dari jenis superkapasitor yaitu *hybrid capacitor* selain *electrochemical double-layer capacitor* (EDLC) dan *pseudo-capacitor*. Kapasitor ion litium memiliki proses difusi ion litium yang lambat sehingga memiliki *energy density* dan *power density* yang lebih rendah dibandingkan dengan baterai ion litium meskipun lebih tinggi bila dibandingkan dengan EDLC. Hal ini terjadi karena adanya ketidakseimbangan antara anoda yang menyerupai baterai dan katoda yang menyerupai kapasitor [3]. Oleh karena itu, karbon aktif yang digunakan sebagai elektroda diberikan penambahan gugus N atau *N-doped* sehingga dan mengalami peningkatan konduktivitas elektrik dan kapasitansi [4].

Karbon aktif umumnya berasal dari batu bara atau *fossil* yang tidak ramah lingkungan karena menyebabkan polusi udara dan berujung ke pemanasan global. Salah satu strategi yang digunakan adalah mengganti bahan baku penghasil karbon aktif menjadi biomassa lignoselulosa. Hal ini dikarenakan karbon aktif dari biomassa memiliki keuntungan yaitu ukuran porositas dan kandungan *functional groups* di permukaan yang dapat diatur atau disesuaikan [5]. Beberapa biomassa lignoselulosa yang dapat menghasilkan karbon aktif antara lain limbah akar wangi [6], kulit jeruk [7], kulit salak [8], tempurung durian [9], tempurung kelapa [10] dan sebagainya.

Indonesia merupakan negara penghasil minyak akar wangi kedua terbesar di dunia setelah Haiti dengan produksi sekitar 80 ton / tahunnya seperti yang tertera pada **Gambar 1.2** [11]. Tanaman akar wangi di Indonesia diproduksi di Garut, Sukabumi, Bandung, Sumedang, Kuningan, Wonosobo, Purwokerto dan sebagian wilayah Sumatera Utara. Namun, hanya garut yang memproduksi *vetiver oil* [12]. Menurut data yang dikeluarkan oleh Kabupaten Garut pada 2017, luas area perkebunan akar wangi di Garut oleh masyarakat adalah seluas 2400 ha dengan rincian luas dan penghasilan per kecamatan tertera dalam **Tabel 1.1** [13].

Kandungan minyak akar wangi pada akar tanaman hanya sekitar 1-1,5% sehingga menyisakan sekitar 98% limbah yang tidak digunakan [12]. Oleh karena itu, limbah akar wangi sangatlah berlimpah dan ekonomis bila digunakan sebagai sumber energi alternatif untuk menghasilkan karbon aktif [6]. Selain itu, limbah akar wangi adalah biomassa lignoselulosa yang memiliki kandungan lignin yang tinggi dan material inorganik berupa *ash* yang rendah sehingga dapat dikategorikan sebagai biomassa yang cocok untuk produksi

karbon aktif [14]. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan digunakan limbah akar wangi sebagai biomassa yang akan disintesis menjadi karbon aktif.



**Gambar 1.2** Produksi Minyak Akar Wangi di Dunia per Tahun [11]

**Tabel 1.1** Tabel Rincian Penghasilan di Kabupaten Garut [13]

Kecamatan	Penghasilan (ton)
Cilawu	7,4
Bayongbong	6,3
Semarang	22,5
Pasirwangi	13,5
Leles	22,57
Total	72,5

Karbon aktif dari biomassa berupa limbah akar wangi akan disintesis melalui tahapan karbonisasi hidrotermal dan aktivasi kimia dengan KOH. Tahapan karbonisasi hidrotermal memiliki beberapa kelebihan yaitu suhu operasi yang lebih rendah, menghasilkan produk *char* yang lebih tinggi yaitu *hydrochar* dan produk samping yang dihasilkan lebih rendah daripada karbonisasi termal [15]. Pada penelitian ini, penambahan gugus N atau *N-doped* akan dilakukan dengan penambahan sumber nitrogen berupa urea sebelum dilakukan tahapan karbonisasi hidrotermal. Pada proses karbonisasi hidrotermal, sumber nitrogen akan terdekomposisi dan bereaksi dengan *oxygen functional groups* dari material sehingga menghasilkan struktur karbon yang mengandung gugus N [16]. Menurut penelitian yang



dilakukan oleh Han, dkk (2019), membuktikan bahwa penambahan urea pada sebelum karbonisasi hidrotermal untuk sintesis ampas tebu menghasilkan *hydrochar* dengan luas permukaan yang lebih besar dari  $3,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  menjadi  $32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [17]. Selain itu, penelitian yang dilakukan oleh Lin, dkk (2019) membuktikan bahwa sintesis karbon aktif dari peach gum dengan penambahan sumber nitrogen berupa 1,6-hexanediamine menghasilkan kapasitansi yang lebih tinggi yaitu  $402 \text{ Fg}^{-1}$  dibandingkan tanpa sumber nitrogen yaitu  $322 \text{ Fg}^{-1}$  pada densitas arus  $0,2 \text{ Ag}^{-1}$  [18]. Setelah melalui tahap karbonisasi hidrotermal dan menghasilkan *hydrochar*, tahap berikut yang akan dilakukan adalah aktivasi kimia dengan KOH.

Aktivasi kimia memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan aktivasi termal atau fisika yaitu *yield* karbon aktif lebih besar, suhu operasi lebih rendah, pembentukan pori lebih baik, waktu reaksi lebih singkat dan variasi *activating agent* lebih beragam [19]. Aktivasi kimia dengan *activating agent* KOH memiliki kelebihan karena dapat menghasilkan luas permukaan yang lebih besar, suhu operasi yang lebih rendah, distribusi pori yang lebih baik, sisa kandungan abu inorganik yang lebih rendah dan kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi [16], [20]. Hal ini didukung penelitian yang dilakukan oleh Ahmed dan Theydan (2014), sintesis karbon aktif dengan aktivasi senyawa KOH dari *Albizia lebbek seeds* menghasilkan karakteristik heterogen dimana *micropores* sebagai dominan. Produk yang dihasilkan memiliki luas permukaan  $1824,88 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume *micropores*  $0,645 \text{ cm}^3/\text{g}$  dan volume *mesopores*  $0,137 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Menurut Ahmed dan Theydan (2014), sintesis karbon aktif dengan aktivasi senyawa KOH menghasilkan luas permukaan dan volume pori yang lebih besar namun *yield char* yang lebih rendah (10-40%) dibandingkan dengan senyawa  $\text{ZnCl}_2$  dan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [21].

Oleh karena kelebihannya, aktivasi dengan senyawa KOH menghasilkan karbon aktif yang sangat baik untuk proses penyimpanan energi [22]. Pada penelitian ini, limbah akar wangi digunakan sebagai bahan baku dan digunakan urea sebagai sumber nitrogen dengan metode karbonisasi hidrotermal dan pirolisis sebagai pembanding. Penambahan urea atau N-doped ini diharapkan memberikan peningkatan luas permukaan, penambahan porositas dan sampel mengandung unsur nitrogen yang cukup tinggi agar dapat berperan lebih baik sebagai elektroda kapasitor. Hasil karbon aktif dari tahapan sintesis dianalisa luas permukaan, morfologi permukaan, distribusi elemen kimia dan gugus fungsi melalui Analisa BET (*Brunauer-Emmett-Teller*), *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) dan XRD (*X-Ray Diffraction*).

## 1.2 Tema Sentral Masalah

Limbah akar wangi yang melimpah merupakan salah satu biomassa yang cocok disintesis menjadi karbon aktif. Limbah akar wangi disintesis menggunakan proses karbonisasi hidrotermal dan aktivasi kimia dengan KOH guna menghasilkan *N-doped* karbon aktif. Proses sintesis dilakukan variasi berupa suhu karbonisasi dan penambahan urea terhadap limbah akar wangi. Limbah akar wangi yang diperoleh akan mengandung nitrogen dengan dominan mikropori sehingga diharapkan dapat meningkatkan kapasitansi untuk kapasitor ion litium.

## 1.3 Identifikasi Masalah

1. Bagaimana pengaruh penambahan urea pada sintesis karbon aktif dari limbah akar wangi terhadap karakteristik (morfologi, komposisi, luas permukaan dan gugus fungsi permukaan) dari *N-doped* karbon aktif yang dihasilkan?
2. Bagaimana pengaruh suhu karbonisasi hidrotermal pada sintesis karbon aktif dari limbah akar wangi terhadap karakteristik (morfologi, komposisi, luas permukaan dan gugus fungsi permukaan) *N-doped* karbon aktif yang dihasilkan?

## 1.4 Tujuan Penelitian

1. Mengetahui pengaruh penambahan urea pada sintesis karbon aktif dari limbah akar wangi terhadap karakteristik (morfologi, komposisi, luas permukaan dan gugus fungsi permukaan) dari *N-doped* karbon aktif yang dihasilkan.
2. Mengetahui pengaruh suhu karbonisasi hidrotermal pada sintesis karbon aktif dari limbah akar wangi terhadap karakteristik (morfologi, komposisi, luas permukaan dan gugus fungsi permukaan) *N-doped* karbon aktif yang dihasilkan.

## 1.5 Premis

Beberapa penelitian yang telah dilakukan dan berkaitan dengan penelitian ini dapat disajikan pada **Tabel 1.2**. Dari **Tabel 1.2** diperoleh:

1. Karbonisasi hidrotermal dilakukan pada suhu 200°C dan 225°C [8],[23].
2. Impregnasi urea dilakukan dengan rasio berat urea terhadap sampel sebesar 3:1 [25].

3. Suhu aktivasi kimia yang digunakan adalah 800°C [8], [23], [24].
4. Aktivasi kimia dengan KOH dilakukan menggunakan rasio berat *hydrochar* terhadap KOH sebesar 1:4 [17],[25].

## 1.6 Hipotesis

1. Penambahan urea menghasilkan produk dengan kandungan nitrogen yang akan meningkatkan luas permukaan karbon aktif.
2. Karbonisasi hidrotermal dengan suhu yang semakin meningkat akan berpengaruh terhadap *yield hydrochar* dan luas permukaan karbon aktif yang semakin meningkat.

## 1.7 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut:

### 1.7.1 Bagi Industri

Manfaat penelitian bagi industri adalah membantu memberikan inovasi dalam pengembangan kapasitor ion litium menggunakan limbah akar wangi sebagai alternatif bahan baku karbon aktif.

### 1.7.2 Bagi Pemerintah

Manfaat penelitian bagi pemerintah adalah membantu mengurangi jumlah limbah akar wangi.

### 1.7.3 Bagi Masyarakat

Manfaat penelitian bagi masyarakat adalah menciptakan lingkungan yang lebih bersih akibat berkurangnya limbah akar wangi.

### 1.7.4 Bagi Peneliti

Manfaat penelitian bagi peneliti adalah menambahkan wawasan mengenai sintesis karbon aktif menggunakan karbonisasi hidrotermal dan aktivasi kimia dengan KOH yang disertai dengan penambahan urea sebagai sumber nitrogen.

Tabel 1.2 Tabel Premis

Peneliti	Bahan Baku	Pre-treatment	Karbonisasi	Aktivasi	Post-treatment	Hasil
A <sup>[8]</sup>	Kulit Salak	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kulit salak dicuci dan dikeringkan dengan oven (T=100°C, t=24jam)</li> <li>- Partikel dikecilkan ukurannya hingga -20+50mesh</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pelarutan 10mg asam sitrat dengan 40mL air dan diaduk hingga homogen</li> <li>- Reaktor (aliran N<sub>2</sub> 99.99%, t=15menit, P=5bar)</li> <li>- Variasi T =200°C, 225°C dan 250°C dengan P=5MPa, t=5 atau 6 jam</li> <li>- Cooling down (suhu ruang)</li> <li>- Pengeringan dengan oven (T=100°C, t=24jam)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Impregnasi <i>hydrochar</i> dengan larutan KOH 20wt% (rasio massa KOH: <i>hydrochar</i> = 4:1, t=24 jam)</li> <li>- Pemanasan <i>slurries</i> (T = 80°C, t = 24 jam)</li> <li>- Pirolisis <i>hydrochar</i> (aliran N<sub>2</sub>, t=1jam, T=800°C)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pencucian produk dengan HCl 0.1M dan air RO hingga pH air bilasan 6-7</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Proses dengan variasi T=225°C dan t=5 jam menggunakan katalis asam sitrat menghasilkan <i>yield hydrochar</i> terbesar yaitu 51,59% dan luas permukaan <i>hydrochar</i> terbesar yaitu 52,524m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup></li> <li>- Proses dengan variasi T=250°C dan t=5jam menggunakan katalis asam sitrat merupakan yang paling optimal dengan luas permukaan karbon aktif yaitu 1635,44m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, volume pori yaitu 0,881cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> dan rata-rata diameter pori yaitu 2,154nm meskipun <i>yield</i> dan luas permukaan <i>hydrochar</i> lebih rendah</li> </ul>
B <sup>[23]</sup>	Kulit Salak	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pengeringan dengan oven (T=100°C, t=24jam)</li> <li>• Delignifikasi: <ul style="list-style-type: none"> <li>- KOH 15 wt% (t=24jam)</li> <li>- Filtrasi</li> <li>- Perendaman dengan HCl 0.1M (semalaman)</li> <li>- Oven (T=100°C, t = 24 jam)</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reaktor <i>batch</i> (aliran N<sub>2</sub> 99.99%, t=15menit, P=50MPa)</li> <li>- Kondisi subkritik</li> <li>- Variasi (t = 4, 5 dan 6 jam; T = 220°C, 225°C dan 250°C)</li> <li>- Pengeringan dengan oven (T = 100°C, t = 24 jam)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sampel T=225°C, t=5 jam</li> <li>- Impregnasi dengan larutan KOH 20 wt% (Rasio KOH: <i>hydrochar</i>= 4 :1, t=24jam)</li> <li>- Pirolisis (aliran N<sub>2</sub>, T=800°C, t=1jam)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pembilasan dengan 0,1M HCl dan air RO hingga pH air bilasan 6-7</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Proses dengan variasi T=225°C dan t=5 jam tanpa delignifikasi merupakan yang paling optimal dengan <i>yield hydrochar</i> terbesar yaitu 48,23% dan kapasitas <i>hydrochar</i> untuk superkapasitor yaitu 75,44 Fg<sup>-1</sup></li> </ul>

Peneliti	Bahan Baku	Pre-treatment	Karbonisasi	Aktivasi	Post-treatment	Hasil
C <sup>[26]</sup>	Kulit Jeruk	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kulit jeruk disobek sehingga ukurannya kecil</li> <li>- Pembilasan dengan air distilasi</li> <li>- Pengeringan dengan oven (T=98°C, t=12jam)</li> <li>- Kulit jeruk yang kering dibuat menjadi bubuk halus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sumber nitrogen = melamin</li> <li>- Rasio massa bubuk kulit jeruk dengan melamin = 1:1</li> <li>- T = 700°C, t = 2jam (inert)</li> <li>- Laju pemanasan = 5°C/min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Variasi rasio massa produk karbonisasi dengan KOH = 1:1, 1:2 dan 1:3</li> <li>- <i>Tube Furnace</i> (T=700°C, t=2jam, inert)</li> <li>- Laju pemanasan = 5°C/min</li> <li>- <i>Cooling down</i> (suhu ruang)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pembilasan dengan 10% HCl dan air distilasi hangat hingga air bilasan pHnya netral</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Proses dengan variasi rasio massa produk karbonisasi dengan KOH = 1:1 menghasilkan produk dengan luas permukaan karbon aktif yaitu 1266,11m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> yang dominan <i>mesopore</i> dengan luas yaitu 749,43m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> dan kandungan nitrogen terbesar yaitu 3,92%</li> <li>- Proses dengan variasi rasio massa produk karbonisasi dengan KOH = 1:2 menghasilkan produk dengan kandungan nitrogen yang lebih rendah daripada rasio 1:1 yaitu 3,11% namun luas permukaan karbon aktif yang lebih besar yaitu 1577,27m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> dominan <i>micropore</i> yang luasnya 950,65m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup></li> </ul>
D <sup>[24]</sup>	Limbah Batang Lotus	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Limbah batang lotus dipotong sehingga kecil ukurannya</li> <li>- Pembilasan dengan air distilasi</li> <li>- Pengeringan (T=100°C, t=24jam)</li> <li>- Pembentukan bubuk dengan <i>grounding</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sumber nitrogen = urea</li> <li>- Rasio massa urea dengan limbah batang lotus = 3:1</li> <li>- Perendaman (t=4jam)</li> <li>- Pengeringan (T=60°C, t=12jam)</li> <li>- T=500°C, t=2jam, aliran N<sub>2</sub>, laju pemanasan=5°C/min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rasio massa produk karbonisasi dengan KOH = 1:2</li> <li>- Pencampuran dengan etanol (t=4jam)</li> <li>- Pengeringan dengan oven (T=60°C, t=12jam)</li> <li>- Variasi T=600°C, 700°C, 800°C, 900°C</li> <li>- t=2jam, dialiri N<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pembilasan dengan 2M HCl</li> <li>- Pembilasan dengan air distilasi dan etanol</li> <li>- Pengeringan dengan oven (T=60°C, t=3jam)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Proses dengan variasi suhu aktivasi 800°C menghasilkan luas permukaan terbesar yaitu 2221m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> dengan dominan <i>micropore</i></li> <li>- Proses dengan variasi suhu aktivasi 600°C menghasilkan kapasitas terbesar yaitu 360,5Fg<sup>-1</sup> pada densitas 0,5Ag<sup>-1</sup> serta menghasilkan kandungan nitrogen tertinggi.</li> </ul>

Peneliti	Bahan Baku	Pre-treatment	Karbonisasi	Aktivasi	Post-treatment	Hasil
E <sup>[17]</sup>	Ampas Tebu	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pengeringan dengan oven</li> <li>- <i>Crushing</i> dan <i>sieving</i> sehingga menjadi 0.6-0.8mm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sumber nitrogen = urea</li> <li>- Rasio urea dengan ampas tebu = 5, 10, 15, 20 dan 25 wt%</li> <li>- Impregnasi (t=12jam)</li> <li>- Pengeringan (T=105°C, t=12jam)</li> <li>- Pirolisis (T=600°C, t=0,5jam, aliran N<sub>2</sub>, laju pemanasan =10°C/min)</li> <li>- Pembilasan dengan air deionisasi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rasio massa produk karbonisasi dengan KOH = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4</li> <li>- Pengeringan (T=105°C, t=12jam)</li> <li>- Variasi T aktivasi= 500°C, 600°C, 700°C, 800°C dengan aliran N<sub>2</sub>, t=1jam, laju pemanasan =10°C/min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pencucian dengan HCl dan air deionisasi hingga pH air bilasan 6-7</li> <li>- Pengeringan (T=105°C, t=12jam)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Proses dengan variasi rasio urea: ampas tebu =15 wt% dan rasio KOH =1:4 pada T=600°C menghasilkan produk dengan luas permukaan terbesar yaitu 1947m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> dan total volume pori yaitu 1,033cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup></li> <li>- Proses dengan variasi rasio urea: ampas tebu =15 wt% dan rasio KOH =1:1 pada T=600°C menghasilkan kandungan nitrogen terbesar yaitu 3,34 % yang lebih besar</li> </ul>
F <sup>[25]</sup>	Cangkang Kelapa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Biomassa dibersihkan dan dihancurkan sehingga diperoleh ukuran antara <i>mesh</i> 100 dan 140</li> </ul>	<p>Karbonisasi:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>Horizontal quartz tubular reactor</i> (aliran N<sub>2</sub>, laju 200mL/min, T=500°C, t=2jam, laju pemanasan = 5°C/min)</li> </ul> <p>Modifikasi Karbonisasi:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sumber nitrogen = urea</li> <li>- Rasio massa urea dengan biomassa terkarbonisasi = 1:1</li> <li>- <i>Horizontal quartz tubular reactor</i> (aliran N<sub>2</sub>, laju 200mL/min, T=350°C, t=2jam, laju pemanasan = 5°C/min)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pengeringan (oven, T=120°C, t=12jam)</li> <li>- Rasio massa karbonisasi: KOH = 1:2, 1:3 dan 1:4</li> <li>- Impregnasi dengan KOH (t=6jam)</li> <li>- Pengeringan dengan oven (T=120°C, semalaman)</li> <li>- Variasi T = 600°C, 650°C dan 700°C</li> <li>- T, t=1jam, laju pemanasan= 5°C/min, laju N<sub>2</sub>= 400mL/min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pembilasan dengan air distilasi hingga pH netral</li> <li>- Pengeringan (oven, T=150°C, t=24jam)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Proses dengan variasi rasio massa karbonisasi: KOH = 1:4 pada T=700°C menghasilkan produk dengan luas permukaan terbesar yaitu 1937m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> dan kandungan nitrogen yang rendah yaitu 0,61%</li> <li>- Proses dengan variasi rasio massa karbonisasi: KOH = 1:2 pada T=600°C menghasilkan produk dengan kandungan nitrogen terbesar yaitu 1,35%</li> </ul>

Peneliti	Bahan Baku	Pre-treatment	Karbonisasi	Aktivasi	Post-treatment	Hasil
G <sup>[18]</sup>	<i>Peach Gum</i>	- Pembilasan air deionisasi (T=50°C, t=30mnt)	- Sumber nitrogen = 1,6- <i>hexanediamine</i> (HD) - Rasio massa HD: PG = 3:1 - Pengadukan (t=10mnt) - <i>Autoclave</i> (T=180°C, t=12jam) - <i>Cooling down</i> (suhu ruang)	- Rasio massa produk karbonisasi: KOH = 1:3 - Pengeringan (T=100°C, t=48jam) - <i>Horizontal Tube Furnace</i> (aliran N <sub>2</sub> , T=700°C, t=2jam, laju pemanasan= 3°C/min)	- Pembilasan dengan 2M HCl dan air distiliasi - Pengeringan (T=90°C, t=24jam)	- Proses karbonisasi dengan HD dan aktivasi kimia dengan KOH menghasilkan luas permukaan terbesar yaitu 1535m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> dengan luas <i>micropore</i> yaitu 1342m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> dan volume total pori 0,71cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> , kandungan nitrogen terbesar yaitu 3,86% dan kapasitas retensi terbesar yaitu 402Fg <sup>-1</sup> pada 0,2Ag <sup>-1</sup> dan kapasitas retensi sebesar 91.76% setelah 7000 siklus pada 10Ag <sup>-1</sup> di 6M KOH dibandingkan dengan proses karbonisasi tanpa HD ataupun tanpa aktivasi kimia dengan KOH

- A<sup>[8]</sup> Susanti, R.F, et al. (2019)  
 B<sup>[23]</sup> Susanti, R.F, et al. (2018)  
 C<sup>[26]</sup> Ahmed,S. , M., Rafat dan A. Ahmed (2018)  
 D<sup>[24]</sup> Yan, S., et al. (2018)  
 E<sup>[17]</sup> Han, J., et al. (2019)  
 F<sup>[25]</sup> Chen, J., et al. (2016)  
 G<sup>[18]</sup> Lin, Y., et al. (2019)