

# **SINTESIS *N-DOPED HARD CARBON* DARI PATI GANYONG TERMODIFIKASI DENGAN PROSES KARBONISASI HIDROTERMAL DAN AKTIVASI TERMAL**

## **Laporan Penelitian**

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

Oleh :

**Daniel Ivan**

(2017620016)

Pembimbing :

**Arenst Andreas Arie, S.T., S.Si., M.Sc., Ph.D.**

**Hans Kristianto, S.T., M.T.**

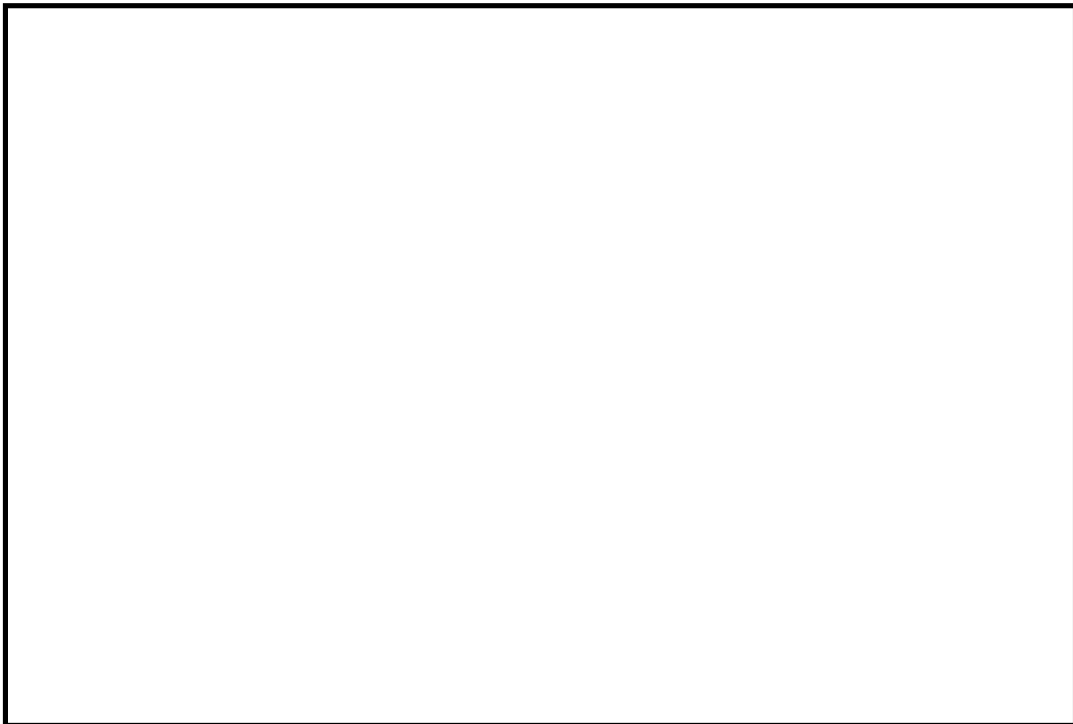


**PROGRAM STUDI SARJANA TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN  
FEBRUARI 2021**

**LEMBAR PENGESAHAN**

**JUDUL : SINTESIS *N-DOPED HARD CARBON* DARI PATI GANYONG  
TERMODIFIKASI DENGAN PROSES KARBONISASI  
HIDROTERMAL DAN AKTIVASI TERMAL**

CATATAN :



Telah diperiksa dan disetujui,

Bandung, 1 Maret 2021

Pembimbing 1



**Arenst Andreas Arie, S.T., S.Si., M.Sc., Ph.D.**

Pembimbing 2



**Hans Kristianto, 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 : Daniel Ivan

NPM : 2017620016

dengan ini menyatakan bahwa laporan penelitian dengan judul :

**SINTESIS *N-DOPED HARD CARBON* DARI PATI GANYONG TERMODIFIKASI  
DENGAN PROSES KARBONISASI HIDROTERMAL DAN AKTIVASI TERMAL**

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, 26 Februari 2021



Daniel Ivan  
(2017620016)

## INTISARI

Ketersediaan logam litium di alam yang terbatas serta jumlah permintaan pasar yang semakin besar merupakan kendala bagi harga *lithium-ion batteries* (LIB) yang kurang terjangkau. Dewasa ini, *sodium-ion batteries* (SIB) telah menjadi alternatif paling menjanjikan sebagai pengganti LIB, dengan aplikasi *hard carbon* sebagai material anoda SIB. Material karbon ini memiliki sifat *non-graphitizable* dan dapat memuat banyak ion sodium. Selain itu, *hard carbon* sebagai material anoda baterai perlu memiliki konduktivitas listrik yang tinggi. Peningkatan konduktivitas ini dapat dilakukan dengan modifikasi penambahan unsur nitrogen sehingga dihasilkan material *N-doped hard carbon*. Pada penelitian ini, dilakukan sintesis *N-doped hard carbon* dari pati ganyong termodifikasi. Pati ganyong merupakan sumber daya alam lokal Indonesia dengan potensi pemanfaatan yang besar. Pati ganyong tersebut dimodifikasi menggunakan urea sebagai senyawa sumber nitrogen. Selanjutnya, juga diteliti pengaruh jumlah urea serta proses sintesis terhadap sifat *N-doped hard carbon* yang dihasilkan.

Penelitian ini terdiri dari 2 tahap, yaitu tahap sintesis dan karakterisasi *N-doped hard carbon*. Tahap sintesis dimulai dari modifikasi pati ganyong dengan senyawa urea melalui pemansan *microwave* untuk penambahan unsur nitrogen. Proses modifikasi tersebut dilakukan dengan *microwave oven* 700 W dengan durasi 1 menit. Selanjutnya, dilakukan variasi proses karbonisasi hidrotermal (HTC) dan aktivasi termal (pirolisis). Karbonisasi hidrotermal dilaksanakan dalam *autoclave* pada temperatur 200°C selama 24 jam. Kemudian, aktivasi termal dilakukan dengan menggunakan *furnace* dengan temperatur 900°C selama 1 jam beserta pengaliran gas nitrogen. Selanjutnya, tahap karakterisasi dilakukan melalui analisis gravimetri, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dengan *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS), *X-ray Diffraction* (XRD), dan Raman *spectroscopy* untuk mengetahui sifat-sifat produk *N-doped hard carbon* yang dihasilkan.

Analisis dari produk *N-doped hard carbon* menunjukkan sintesis melalui proses HTC menghasilkan *yield* lebih sedikit dari proses *direct carbonization*. Namun, sintesis dengan proses HTC tersebut berhasil melangsungkan *N-doping*, dimana produk *N-doped hard carbon* mengandung nitrogen sebesar 2,12% untuk rasio pati:urea senilai 1:1, dan 3,08% untuk rasio 1:2. Dari analisis SEM, diperoleh produk dari proses melalui HTC tersebut memiliki morfologi berupa *microspheres*, sedangkan produk *direct carbonization* berbentuk *flakes*. Selanjutnya, analisis Raman *spectroscopy* menghasilkan kecenderungan material *N-doped hard carbon* dari proses HTC bersifat lebih *amorphous* dengan nilai  $I_D/I_G$  tertinggi sebesar 1,31. Kemudian, analisis XRD menunjukkan bahwa kedua variasi proses ini menghasilkan *N-doped hard carbon* dengan *interlayer spacing* ( $d_{002}$ ) di rentang 0,362 hingga 0,382 nm, dimana nilai tersebut lebih besar dari  $d_{002}$  grafit senilai 0,335 nm. Hal tersebut mengindikasikan material *N-doped hard carbon* dapat memfasilitasi interkalasi ion  $Na^+$  sehingga cocok digunakan sebagai material anoda *sodium ion batteries*.

### **Kata kunci :**

*N-doped hard carbon*, pati ganyong, modifikasi pati, karbonisasi hidrotermal, aktivasi termal

## ABSTRACT

*The limited availability of lithium ore present in nature and rapidly rising market demand are challenges facing the sustainability of lithium-ion batteries (LIB). Recently, sodium-ion batteries (SIB) emerges as a promising alternative to LIB. So far, most researches conducted on anode material suitable for SIB have led to hard carbons. This non-graphitizable carbon material has been proven to have a large sodium-ion storage capacity. In order to enhance its role as an anode material, hard carbon needs to have high electrical conductivity. This increase in conductivity can be achieved by modifying the chemical composition of the material. The modification technique can be carried out by introducing nitrogen components, thus resulting in N-doped hard carbon as the product. In this research, the N-doped hard carbon material was synthesized from modified Canna starch. Canna is one of the local Indonesian natural resources with great potential for utilization. The Canna starch was modified using urea as the nitrogen-source compound. Moreover, this research also studied the effect of synthesis process and the modification extent on the resulting N-doped hard carbon properties.*

*This research was conducted in 2 steps, namely the synthesis and characterization of N-doped hard carbon. The synthesis step started with the modification of Canna starch with urea. This modification process was carried out using a microwave oven for 1 minute. Then, hydrothermal carbonization and thermal activation (pyrolysis) processes were performed to obtain the N-doped hard carbon material. The hydrothermal carbonization was performed using autoclave at 200°C for 24 hours. Afterward, the thermal activation process was carried out on a tubular furnace operating at 900°C for 1 hour with nitrogen gas flow. The characterization step was subsequently conducted using gravimetric analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), X-ray Diffraction (XRD), and Raman spectroscopy analyses to determine the properties of the N-doped hard carbon product.*

*Analyses performed on N-doped hard carbon material showed that the HTC process route yielded less product than the direct carbonization process. However, this HTC process successfully performed N-doping, producing N-doped hard carbon with 2,12% and 3,08% nitrogen content. The former value corresponds to the urea over starch mass ratio of 1, and the latter corresponds to the ratio of 2. Moreover, SEM analysis displayed N-doped hard carbon obtained from the HTC process to have microspheres morphology, whereas the direct carbonization route yielded flake and irregular shapes product. Furthermore, Raman spectroscopy also revealed the tendency of product from the HTC process to be more amorphous with the highest  $I_D/I_G$  value of 1,31. Lastly, based on XRD analysis, both processes produced N-doped hard carbon with interlayer spacing ( $d_{002}$ ) values between 0,362 and 0,382 nm, which are greater than graphite's (0,335 nm). These values indicate that the N-doped hard carbon obtained is suitable for sodium-ion batteries anode material as it can facilitate the intercalation of  $Na^+$  ions.*

### **Keywords:**

*N-doped hard carbon, Canna starch, starch modification, hydrothermal carbonization, thermal activation*

## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur penulis panjatkan ke hadirat Tuhan Yang Maha Kudus karena oleh berkat dan rahmat-Nya, penulis dapat menyelesaikan laporan penelitian berjudul “Sintesis *N-doped Hard Carbon* dari Pati Ganyong Termodifikasi dengan Proses Karbonisasi Hidrotermal dan Aktivasi Termal” tepat pada waktunya. Penulisan laporan penelitian ini dilakukan guna memenuhi persyaratan mata kuliah CHE 184650-04 “Penelitian” untuk memperoleh gelar sarjana pada Program Studi Teknik Kimia, Universitas Katolik Parahyangan. Dalam proses penyusunan laporan ini terdapat banyak dukungan dan semangat yang diberikan oleh berbagai pihak dan orang-orang terdekat. Oleh karena itu, penulis ingin mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Arenst Andreas Arie, S.T., S.Si., M.Sc., Ph.D. dan Hans Kristianto, S.T., M.T. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan dan arahan sepanjang proses penyusunan proposal dan laporan penelitian.
2. Orang tua dan keluarga atas doa dan dukungan yang selalu diberikan bagi penulis.
3. Yana Mulyana, A.Md., Asep Suherly, S.Si., dan Yohana Ferawati, S.T. selaku laboran Teknik Kimia UNPAR yang telah membantu teknis pelaksanaan penelitian di laboratorium.
4. Teman-teman Teknik Kimia UNPAR angkatan 2017 atas dukungan dan saran kepada penulis.
5. Teman-teman senior Teknik Kimia UNPAR angkatan 2016 atas saran dan referensi yang diberikan selama proses di mata kuliah proposal dan penelitian.
6. Pihak-pihak lain yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu, yang telah membantu penulis baik secara langsung dan tidak langsung dalam penyusunan laporan penelitian ini.

Penulis menyadari bahwa pada laporan penelitian ini masih jauh dari sempurna. Oleh sebab itu, penulis menerima kritik dan saran yang membangun demi perbaikan dari laporan ini. Akhir kata, penulis mengucapkan terima kasih, dan berharap laporan penelitian ini tidak hanya bermanfaat bagi penulis, namun juga bagi pembaca.

Bandung, 26 Februari 2021

Penulis

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL .....	i
LEMBAR PENGESAHAN .....	ii
SURAT PERNYATAAN .....	iii
LEMBAR REVISI.....	iv
KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI .....	vi
DAFTAR GAMBAR.....	viii
DAFTAR TABEL .....	x
INTISARI .....	xi
<i>ABSTRACT</i> .....	xii
BAB 1. PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang .....	1
1.2. Tema Sentral Masalah.....	4
1.3. Identifikasi Masalah.....	4
1.4. Premis .....	4
1.5. Hipotesis .....	5
1.6. Tujuan Penelitian .....	5
1.7. Manfaat Penelitian .....	5
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA.....	9
2.1. Pati .....	9
2.1.1. Pati Termodifikasi .....	12
2.2. Karbonisasi Hidrotermal.....	14
2.2.1. Mekanisme Karbonisasi Hidrotermal .....	15
2.2.1.1. Reaksi Hidrolisis .....	15
2.2.1.2. Reaksi Dehidrasi dan Dekarboksilasi.....	15
2.2.1.3. Reaksi Polimerisasi, Kondensasi dan Aromatisasi .....	16
2.2.2. Faktor-faktor yang mempengaruhi HTC .....	17
2.3. <i>Hard carbon</i> dan Aktivasinya.....	19
2.4. Analisis .....	22
2.4.1. Analisis BET.....	22
2.4.2. Analisis SEM dan EDS.....	23
2.4.3. Analisis XRD.....	24

BAB 3. METODE PENELITIAN .....	26
3.1. Tahap Penelitian .....	26
3.2. Alat dan Bahan.....	27
3.3. Prosedur Percobaan.....	28
3.3.1. Modifikasi Pati.....	28
3.3.2. Karbonisasi Hidrotermal.....	29
3.3.3. Aktivasi Termal .....	30
3.4. Analisis .....	30
3.5. Lokasi dan Jadwal Kerja Penelitian.....	31
BAB 4. PEMBAHASAN .....	32
4.1. Karbonisasi Hidrotermal.....	32
4.2. Sintesis <i>N-doped Hard Carbon</i> .....	33
4.2.1. Analisis <i>Yield N-doped Hard Carbon</i> .....	33
4.2.2. Analisis SEM (EDS) <i>N-doped Hard Carbon</i> .....	34
4.2.3. Analisis XRD <i>N-doped Hard Carbon</i> .....	38
4.2.4. Analisis Raman <i>N-doped Hard Carbon</i> .....	42
BAB 5. KESIMPULAN DAN SARAN .....	44
5.1. Kesimpulan .....	44
5.2. Saran .....	45
DAFTAR PUSTAKA.....	46
LAMPIRAN A .....	54
<i>MATERIAL SAFETY DATA SHEET (MSDS)</i> .....	54
1. Urea.....	54
2. Etanol.....	55
3. Gas Nitrogen.....	56
LAMPIRAN B.....	57
DATA ANTARA.....	57
LAMPIRAN C.....	58
CONTOH PERHITUNGAN .....	58
C.1 Perolehan ( <i>yield</i> ) <i>hydrochar</i> dan <i>N-doped hard carbon</i> .....	58
C.2 Penentuan <i>interlayer spacing</i> ( $d_{002}$ ), jarak <i>intercrystallite</i> ( $d_{100}$ ), tinggi <i>graphene stacking</i> ( $L_c$ ), dan panjang lateral <i>microcrystallite</i> ( $L_a$ ) .....	58



## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1.</b> Struktur dan komponen granula pati : amilosa dan amilopektin.....	10
<b>Gambar 2.2.</b> (a) Umbi ganyong, (b) Bentuk granula pati ganyong alami, (c) Hasil analisis XRD terhadap pati ganyong .....	11
<b>Gambar 2.3.</b> Skema reaksi antara pati dengan urea .....	12
<b>Gambar 2.4.</b> Kurva hidrolisis pada (a) pati kentang alami, (b) pati kentang termodifikasi dengan urea, dan (c) pati kentang termodifikasi dengan biuret pada pemanasan dengan <i>microwave oven</i> .....	13
<b>Gambar 2.5.</b> Skema mekanisme reaksi pembentukan <i>hydrochar</i> melalui proses karbonisasi hidrotermal .....	17
<b>Gambar 2.6.</b> Ilustrasi struktur lapisan <i>graphene</i> dengan adanya <i>defect</i> pada <i>hard carbon</i> .....	20
<b>Gambar 2.7.</b> Ilustrasi struktur (a) <i>graphitizing carbon</i> , (b) <i>hard carbon</i> yang bersifat <i>non-graphitizing</i> , dan (c) lengkungan-lengkungan kusut <i>hard carbon</i> pada <i>heat treatment temperature</i> 2223 K.....	21
<b>Gambar 2.8.</b> Ilustrasi mekanisme insersi sodium (natrium) pada struktur <i>hard carbon</i> ...	21
<b>Gambar 2.9.</b> Ilustrasi adsorpsi molekul-molekul gas pada permukaan sampel berdasarkan (a) model adsorpsi <i>monolayer</i> pada teori Langmuir, (b) model adsorpsi <i>multilayer</i> pada teori BET.....	23
<b>Gambar 2.10.</b> Mekanisme analisis SEM.....	23
<b>Gambar 2.11.</b> Difraksi sinar-X pada hukum Bragg .....	24
<b>Gambar 2.12.</b> Ilustrasi struktur <i>microcrystallites hard carbon</i> .....	25
<b>Gambar 3.1.</b> Ilustrasi tahap sintesis <i>N-doped hard carbon</i> .....	27
<b>Gambar 3.2.</b> Autoklaf <i>Teflon-lined</i> .....	27
<b>Gambar 3.3.</b> Oven .....	28
<b>Gambar 3.4.</b> <i>Furnace</i> dan tabung gas nitrogen .....	28
<b>Gambar 3.5.</b> Timbangan analitik .....	28
<b>Gambar 3.6.</b> Diagram alir proses modifikasi pati ganyong .....	29
<b>Gambar 3.7.</b> Diagram alir proses karbonisasi hidrotermal .....	29
<b>Gambar 3.8.</b> Diagram alir proses aktivasi termal.....	30
<b>Gambar 4.1.</b> <i>Yield N-doped hard carbon</i> dari berbagai variasi proses sintesis .....	34
<b>Gambar 4.2.</b> Analisis SEM (a) pati ganyong dan (b) <i>hard carbon</i> Tanuwijaya (2020) ....	35

<b>Gambar 4.3.</b> Hasil analisis SEM produk <i>N-doped hard carbon</i> .....	35
<b>Gambar 4.4.</b> Distribusi ukuran partikel sampel (a) NHC-H11, dan (b) NHC-H12 .....	36
<b>Gambar 4.5.</b> Grafik XRD produk <i>N-doped hard carbon</i> dari berbagai variasi sintesis ....	39
<b>Gambar 4.6.</b> Ilustrasi makna nilai $d_{002}$ , $L_a$ dan $L_c$ pada struktur material karbon.....	39
<b>Gambar 4.7.</b> Ilustrasi peran gugus fungsi oksigen pada susunan lapisan <i>graphene</i> .....	41
<b>Gambar 4.8.</b> Raman <i>spectra</i> sampel <i>N-doped hard carbon</i> .....	42

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 1.1.</b> Variasi percobaan modifikasi pati dengan penambahan senyawa sumber nitrogen .....	7
<b>Tabel 1.2.</b> Variasi percobaan sintesis <i>N-doped hard carbon</i> .....	8
<b>Tabel 3.1.</b> Variasi percobaan .....	30
<b>Tabel 3.2.</b> Rencana kerja penelitian .....	31
<b>Tabel 3.3.</b> Rencana kerja penelitian (lanjutan) .....	31
<b>Tabel 4.1.</b> <i>Yield hydrochar</i> berdasarkan variasi modifikasi pati dengan urea .....	31
<b>Tabel 4.2.</b> Komposisi massa unsur kimia <i>N-doped hard carbon</i> melalui analisis EDS .....	31
<b>Tabel 4.3.</b> Hasil analisis XRD terhadap struktur kisi <i>N-doped hard carbon</i> .....	40
<b>Tabel 4.4.</b> Nilai kristalinitas dan <i>amorphous</i> dari sampel <i>N-doped hard carbon</i> .....	42
<b>Tabel 4.5.</b> Nilai $I_D/I_G$ dari berbagai sampel variasi proses sintesis <i>N-doped hard carbon</i> .....	43
<b>Tabel B.1.</b> Perolehan massa <i>hydrochar</i> dan <i>N-doped hard carbon</i> .....	57
<b>Tabel B.2.</b> Pengolahan data analisis XRD pada sampel <i>N-doped hard carbon</i> .....	57

# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Energi terbarukan telah menjadi topik yang banyak diteliti dan dikembangkan pada era modern ini. Perkembangan ini tentu juga memerlukan teknologi yang memadai untuk menyimpan energi, terutama penyimpanan energi listrik. Penyimpanan energi listrik merupakan proses perubahan bentuk energi dari listrik menjadi bentuk lain dimana pada suatu saat, dapat dikembalikan menjadi energi listrik apabila diperlukan (Chen dkk., 2009). Salah satu contoh penyimpan energi listrik yang paling sering dijumpai dalam kehidupan sehari-hari adalah *lithium-ion batteries* (LIBs). Jenis baterai ini digunakan dalam alat-alat elektronik seperti telepon genggam, laptop, kamera, sampai sekarang dikembangkan untuk mobil listrik. Namun, terdapat permasalahan, yaitu ketersediaan litium di kerak bumi yang kecil, yakni sebesar 0,065% (Fu dkk., 2018). Litium yang tersedia juga tidak merata, dimana sekitar 70% persediaan litium terdapat di benua Amerika Selatan (Vignarooban dkk., 2016). Kelangkaan litium, serta jumlah permintaan dari industri baterai yang terus meningkat menyebabkan harga litium relatif mahal.

Berdasarkan paparan di atas, timbul dorongan untuk menyiasati masalah-masalah pada baterai litium. Saat ini, alternatif terbaik untuk mengganti baterai litium adalah *sodium-ion batteries* (SIBs). Tidak seperti litium, sodium merupakan salah satu komponen utama penyusun kerak bumi dengan jumlah 2.75% (Fu dkk., 2018). Sodium dapat ditemui di seluruh dunia dalam bentuk soda abu ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) dengan harga yang murah. Sebagai perbandingan, pada tahun 2013, harga litium karbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) sekitar 5.000 USD / ton, sedangkan harga  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hanya 150 USD / ton. Selain alasan ketersediaan dan harga, sodium juga memiliki sifat kimia yang mirip dengan litium. Potensial elektroda sodium terhadap SHE sebesar -2,714 V sedangkan litium -3,045 V (Vignarooban dkk., 2016). Faktor-faktor tersebut menyebabkan *sodium-ion batteries* dapat menjadi alternatif yang relevan sebagai pengganti *lithium-ion batteries*. Seperti baterai lainnya, *sodium-ion batteries* memiliki anoda dan katoda. Untuk bagian anoda, baterai ini tidak dapat menggunakan material *graphite* seperti yang diterapkan pada *lithium-ion batteries*. Hal tersebut dikarenakan ion sodium memiliki ukuran yang lebih besar (radius 1,06 Å) dibanding ion litium (radius 0,76 Å) sehingga tidak cocok dengan *interlayer spacing* pada *graphite* (Engelke, 2013). Selain itu,

interkalasi ion sodium dengan *graphite* (Na-GICs) memiliki *energetic stability* yang rendah sehingga menghasilkan rasio stoikiometris interkalasi sodium hanya berupa  $\text{NaC}_{64}$ . Di lain sisi, pada Li-GICs, terdapat komponen kovalen pada ikatan litium dengan lapisan *graphene*, sehingga hasil interkalasi lebih stabil berupa  $\text{LiC}_6$  (Moriwake dkk., 2017). Selain *graphite*, terdapat material karbon lain yaitu *soft carbon*. Mirip seperti *graphite*, material tersebut relatif lebih cocok digunakan pada baterai litium dibanding sodium, dikarenakan strukturnya yang cukup *graphitizable* (Stevens & Dahn 2001). Oleh karena itu, diperlukan material baru yang cocok untuk interkalasi ion sodium. Berdasarkan penelitian-penelitian yang diawali oleh Stevens & Dahn (2000), saat ini diyakini bahwa material *hard carbon* merupakan kandidat terbaik sebagai anoda *sodium-ion batteries*. Hal tersebut dikarenakan kemampuan baik material tersebut dalam interkalasi ion sodium dengan jumlah besar (Li dkk., 2017). Selain itu, *hard carbon* juga memiliki sifat kapasitas penyimpanan energi yang relatif besar serta stabilitas siklus pengisian daya yang baik (Dou dkk., 2017).

Pada mulanya, terdapat penelitian mengenai struktur *non-graphitizable* dari material karbon berbahan baku batu bara (Franklin, 1951), serta potensi penggunaan *petroleum coke* sebagai prekursor pembuatan *hard carbon* (Yanagida dkk., 2002). Akan tetapi, bahan-bahan tersebut bersifat tidak terbarukan sehingga dianggap tidak sesuai untuk produksi *hard carbon* yang berkelanjutan. Oleh sebab itu, mayoritas sintesis *hard carbon* dilakukan dengan bahan prekursor biomassa, mulai dari gula (glukosa), pati, selulosa dan limbah organik. Alasan digunakannya biomassa adalah sifatnya yang dapat diperbaharui serta dapat mengurangi limbah pembakaran biomassa. Limbah residu biomassa yang dibakar akan menghasilkan  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  serta polutan udara lainnya (Dou dkk., 2017). Salah satu jenis biomassa yang berpotensi tinggi untuk dimanfaatkan adalah pati. Penelitian mengenai pemanfaatan pati sebagai bahan baku sintesis *hard carbon* telah dilakukan berbagai pihak. Sebagai contoh, Tanuwijaya (2020) melakukan penelitian sintesis *hard carbon* dengan bahan dasar pati ganyong, sedangkan Calvin (2020) menggunakan pati sagu. Selain itu, berbagai jenis pati lain seperti pati singkong, jagung dan beras juga pernah diteliti (Ratchahat dkk., 2010). Pada penelitian-penelitian tersebut, proses sintesis yang digunakan terdiri dari karbonisasi hidrotermal (HTC) dan aktivasi termal (pirolisis). Adanya proses HTC didasari oleh perolehan padatan (*char*) yang tinggi pada karbonisasi secara hidrotermal. Pada proses HTC, akan dihasilkan produk dengan distribusi 50-80% padatan *char*, 5-20% senyawa organik terlarut (cairan) dan hanya 2-5% gas. Di lain sisi, proses pirolisis akan menghasilkan 35% padatan, 30% cairan dan 35% gas (Libra dkk., 2011). Mengingat produk yang

diinginkan berupa padatan *hard carbon*, maka dilaksanakan proses karbonisasi hidrotermal. Selain itu, proses karbonisasi hidrotermal juga dinilai aman dan ramah lingkungan karena tidak melibatkan operasi pada temperatur yang tinggi. Terakhir, proses aktivasi termal biasa dilakukan dengan *heat treatment* guna membentuk struktur *hard carbon* yang *amorphous* dengan susunan lapisan *graphene* bersifat *turbostratic* (Dou dkk., 2019).

*Hard carbon* sebagai material anoda *sodium-ion batteries* memerlukan sifat konduktivitas listrik yang tinggi guna mengakomodasi aliran elektron serta interkalasi ion sodium pada baterai. Berbagai penelitian telah menyimpulkan bahwa adanya penambahan nitrogen pada struktur *hard carbon* (*Nitrogen-doping*) efektif dalam meningkatkan konduktivitas material tersebut. Hal tersebut dibuktikan pada penelitian Hu dkk., (2017) dimana adanya *N-doping* pada *hard carbon* dapat meningkatkan kapasitas penyimpanan ion sodium dari 300 mAh/g menjadi 700 mAh/g. Selain itu, pada *N-doped hard carbon* juga terdapat *defects* yang meningkatkan perpindahan muatan serta performa elektrokimia bahan (Wang dkk., 2013). Penambahan nitrogen pada *hard carbon* ini dapat dilakukan dengan penggunaan bahan baku yang mengandung gugus nitrogen. Pada penggunaan bahan baku pati, biasanya dilakukan modifikasi pati dengan menambah gugus nitrogen pada struktur glukosa pati. Penambahan gugus nitrogen ini biasa dilangsungkan dengan reaksi dengan senyawa sumber nitrogen, antara lain urea dan biuret (Siemion dkk., 2004), *semicarbazide-hydrochloride* (Siemion dkk., 2005) dan *ethylenediamine* (Gaddam dkk., 2017). Pada sebagian penelitian-penelitian tersebut, dilakukan metode pemanasan reaksi melalui *microwave heating*. Pemanasan dengan *microwave* ini dapat mempersingkat waktu secara signifikan serta meningkatkan selektivitas reaksi (Lewicka dkk., 2015).

Pada penelitian ini, disintesis *N-doped hard carbon* dengan bahan baku berupa pati dari tumbuhan ganyong (*Canna edulis*) termodifikasi sebagai penelusuran lebih lanjut dari penelitian terdahulu (Tanuwijaya, 2020). Pemanfaatan umbi ganyong yang didominasi pada bidang pangan saja, dan produktivitas di Indonesia yang masih rendah membuat umbi ini berpotensi dimanfaatkan di bidang material maju. Pati ganyong dimodifikasi melalui *microwave heating* menggunakan senyawa urea sebagai sumber nitrogen. Pada proses modifikasi pati tersebut juga dilakukan variasi rasio massa antara urea dengan pati yang digunakan. Selanjutnya, dilakukan variasi proses yaitu perlakuan karbonisasi hidrotermal (HTC) sebelum proses aktivasi termal (pirolisis). Hasilnya, diperoleh *N-doped hard carbon* yang dikarakterisasi melalui analisis gravimetri, SEM (EDS), XRD dan Raman *spectroscopy* untuk mengetahui sifat-sifat produk tersebut.

## 1.2. Tema Sentral Masalah

Saat ini, *N-doped hard carbon* sebagai material anoda *sodium-ion batteries* dinilai dapat menghasilkan performa lebih baik dibandingkan *hard carbon* biasa. Namun, proses sintesis material *N-doped hard carbon* yang tepat masih menjadi isu yang belum terselesaikan. Selain itu, material *N-doped hard carbon* juga harus dibuat dengan bahan baku yang murah dan terbarukan sehingga dapat menghasilkan material anoda *sodium-ion batteries* yang berkelanjutan (*sustainable*). Hingga kini, proses sintesis *N-doped hard carbon* dari pati ganyong termodifikasi *nitrogen-doping* dengan pemanasan *microwave* belum pernah diuji coba. Selain itu, proses sintesis juga dilakukan dengan proses karbonisasi hidrotermal (HTC) dan aktivasi termal.

## 1.3. Identifikasi Masalah

Identifikasi masalah yang menjadi latar belakang penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Bagaimana pengaruh adanya proses karbonisasi hidrotermal sebelum aktivasi termal (pirolisis) terhadap karakteristik produk *N-doped hard carbon* (*yield*, morfologi, kristalinitas dan komposisi) yang dihasilkan?
2. Bagaimana pengaruh rasio jumlah penambahan senyawa sumber nitrogen (urea) pada pati ganyong terhadap karakteristik produk *N-doped hard carbon* (*yield*, morfologi, kristalinitas dan komposisi) yang dihasilkan?

## 1.4. Premis

Pada tabel 1.1 disajikan tabel premis mengenai variasi modifikasi pati melalui penambahan komponen nitrogen. Selanjutnya, disajikan tabel 1.2 mengenai variasi sintesis *N-doped hard carbon*.

### 1.5. Hipotesis

Hipotesis yang diajukan pada penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Adanya proses karbonisasi hidrotermal sebelum aktivasi termal (pirolisis) pada proses sintesis *N-doped hard carbon* akan menghasilkan produk dengan kadar nitrogen lebih tinggi dibanding tanpa proses karbonisasi hidrotermal.
2. Jumlah penambahan senyawa sumber nitrogen (urea) untuk modifikasi prekursor pati ganyong yang lebih banyak akan meningkatkan kadar nitrogen pada produk *N-doped hard carbon* yang dihasilkan.

### 1.6. Tujuan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan sebagai berikut :

1. Mengetahui pengaruh adanya proses karbonisasi hidrotermal sebelum aktivasi termal (pirolisis) terhadap karakteristik *N-doped hard carbon* (*yield*, morfologi, kristalinitas dan komposisi) yang dihasilkan.
2. Mengetahui pengaruh jumlah penambahan senyawa sumber nitrogen (urea) pada pati ganyong terhadap karakteristik *N-doped hard carbon* (*yield*, morfologi, kristalinitas dan komposisi) yang dihasilkan.

### 1.7. Manfaat Penelitian

Manfaat yang dapat diperoleh dari penelitian ini bagi berbagai pihak adalah sebagai berikut :

1. Bagi negara :  
Meningkatkan pemanfaatan sumber daya alam Indonesia berupa tanaman ganyong menjadi *N-doped hard carbon* dengan nilai guna yang tinggi.
2. Bagi masyarakat :  
Menaikkan taraf hidup petani ganyong dengan adanya pemanfaatan baru tanaman tersebut di bidang material maju.
3. Bagi industri :  
Memberikan alternatif berupa pemanfaatan tanaman lokal dengan harga terjangkau untuk memproduksi material anoda *sodium-ion batteries*.



4. Bagi ilmu pengetahuan :

Memberikan wawasan baru dalam bidang material maju mengenai potensi penggunaan umbi ganyong sebagai prekursor sintesis *N-doped hard carbon* melalui proses karbonisasi hidrotermal dan aktivasi termal.

**Tabel 1.1.** Variasi percobaan modifikasi pati dengan penambahan senyawa sumber nitrogen

No.	Bahan baku	Senyawa sumber nitrogen (SSN)	Proses modifikasi				Produk pati termodifikasi		Sumber pustaka	
			Fasa reaksi	Rasio SSN : pati	Kondisi pemanasan	Waktu reaksi (menit)	Kandungan Nitrogen	Granula pati		
1	Pati kentang	Urea	Padatan ( <i>Solid state</i> )	Equimolar terhadap mol AGU	<i>Microwave heating</i> (900 W)	5	7,0%	Terdapat kerusakan minor pada granula	Siemion dkk., 2004	
					Oven pada 158°C	60	8,7%			
		Biuret			<i>Microwave heating</i> (900 W)	15	11,8%			
					Oven pada 180°C	60	12,0%			
2	Pati kentang	<i>Semicarbazide - hydrochloride</i>	Padatan	Equimolar terhadap mol AGU	<i>Microwave heating</i> (900 W)	5	21,70%	Bentuk granula pati terdestruksi	Siemion dkk., 2005	
3	Pati kentang	Thiosemicarbazide	Padatan	Equimolar terhadap mol AGU	<i>Microwave heating</i> (900 W)	5	13,04%	Bentuk granula pati terdestruksi	Siemion dkk., 2005	
4	Pati jagung	Urea	Padatan	1 : 1 (w/w)	Oven pada 165°C	120	3,07%	-	Hebeish dkk., 1991	
	Pati beras						4,28%	-		
5	Pati beras	Urea	Padatan	1 : 1 (w/w)	Oven pada 165°C	5	0,65%	-	El-thalouth dkk., 1981	
							15	0,86%		-
							30	0,82%		-
							45	1,09%		-
							60	1,40%		-
6	Pati beras	<i>Acrylonitrile</i> (AN)	Dalam larutan NaOH 10%	4 : 10 (mL AN / g pati) 6 : 10 (mL AN / g pati) 8 : 10 (mL AN / g pati) 10 : 10 (mL AN / g pati)	Labu dengan <i>mechanical stirring</i> (25°C)	240	-	-	Hebeish dkk., 1981	
							0,05%	-		
							0,3%	-		
							1,85%	-		
7	Pati jagung	Urea	Padatan	5 : 100 (w/w) 10 : 100 (w/w) 15 : 100 (w/w) 20 : 100 (w/w) 30 : 100 (w/w) 50 : 100 (w/w) 100 : 100 (w/w)	Oven pada 160°C	30	0,63%	-	Khalil dkk., 1994	
							0,89%	-		
							1,20%	-		
							1,26%	-		
							1,41%	-		
							2,4%	-		
							3,76%	-		

**Tabel 1.1.** Variasi percobaan sintesis *N-doped hard carbon*

No.	Bahan baku	Proses			Kondisi Proses				Produk ( <i>N-doped</i> ) <i>hard carbon</i>				Sumber pustaka	
		Karbonisasi	Aktivasi	Senyawa <i>N-doping</i>	Temperatur karbonisasi	Durasi karbonisasi	Temperatur aktivasi	Durasi aktivasi	Luas permukaan	Ukuran partikel	Kandungan nitrogen	Jarak <i>interlayer</i>		
1	Pati ganyong	Hidrotermal	Pirolisis	-	200°C	24 jam	800°C	1 jam	-	4,3 µm	-	0,4 nm	Tanuwijaya, 2020	
2	Pati sagu	Hidrotermal	Pirolisis	-	200°C	24 jam	900°C	1 jam	-	2,95 µm	-	0,383 nm	Kalvin, 2020	
3	Bubuk mangga	Hidrotermal	Pirolisis	<i>Ethylene-diamine</i>	170°C	25 jam	900°C	2 jam	16 m <sup>2</sup> /g	± 1,5 µm	9,06%	0,39 nm	Gaddam dkk., 2017	
				-					82 m <sup>2</sup> /g	± 2,5 µm	-	0,37 nm		
4	Chitosan (produk: HC-N1)	Hidrotermal	-	-	180°C	semalaman ( <i>overnight</i> )	-	-	< 10 m <sup>2</sup> /g	< HC-G	5,2%	-	Zhao dkk., 2010	
	Pirolisis		750°C							-	7,7%			
	-		-							< HC-G	5,6%			
	Pirolisis		750°C							-	6,3%			
<i>D-glucosamine-HCl</i> (produk: HC-N2)	Hidrotermal	-	-	180°C	semalaman ( <i>overnight</i> )	-	-	> 10 m <sup>2</sup> /g	> HC-N1 & HC-N2	-	-	-	Zhao dkk., 2010	
Pirolisis		750°C							-	-				
Glukosa (produk: HC-G)	Hidrotermal	-	-	180°C	semalaman ( <i>overnight</i> )	-	-	> 10 m <sup>2</sup> /g	> HC-N1 & HC-N2	-	-	-	Zhao dkk., 2010	
		Pirolisis							750°C	-				-
5	<i>Polyurethane sponge</i>	-	Pirolisis	-	-	-	-	2 jam	16,5 m <sup>2</sup> /g	-	7,1%	-	Hu dkk., 2017	
			Pirolisis	Urea					700°C		87,5 m <sup>2</sup> /g	-		-
			Pirolisis	Urea					500°C		90,1 m <sup>2</sup> /g	14,2%		0,360 nm
			Pirolisis	Urea					700°C		88,1 m <sup>2</sup> /g	-		0,355 nm
		Hidrotermal	Pirolisis	Urea	180°C	6 jam	700°C	112,6 m <sup>2</sup> /g	-	-				
6	Pati kentang	Pirolisis	Pirolisis	-	200-230°C	60 jam	1000°C	1 jam	-	3 - 40 µm	-	0,407 nm	Li dkk., 2011	
7	Ubi jalar	-	Pirolisis	-	-	-	800°C	2 jam	-	5 µm	0,61%	-	Zheng dkk., 2015	
		Hidrotermal	-		160°C	10 jam	-	-	-	2-4 µm	5,39%	-		
		Hidrotermal	Pirolisis		160°C	10 jam	800°C	2 jam	79,1 m <sup>2</sup> /g	0,12 µm	4,92%	-		