

STUDI REDUKSI *GRAPHENE OXIDE* SECARA KIMIA DENGAN MENGGUNAKAN *ASCORBIC ACID* YANG RAMAH LINGKUNGAN

HAFIDHEA LUTHFIANA FITHRI, NORMAN SYAKIR, FITRILAWATI*

¹Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat, INDONESIA

Abstrak. Untuk menghasilkan bahan *graphene like* dalam jumlah besar sering dipergunakan proses reduksi secara kimia dengan menggunakan senyawa *hydrazine* sebagai agen pereduksi, namun senyawa tersebut sangat berbahaya bagi lingkungan. Sebagai pengganti *hydrazine*, banyak diteliti *ascorbic acid* (AA) sebagai agen pereduksi yang ramah lingkungan. Dalam penelitian ini untuk menghasilkan *reduced graphene oxide* (rGO) dilakukan proses reduksi *graphene oxide* (GO) secara kimia dengan menggunakan *ascorbic acid*. Proses reduksi dilakukan dengan mencampurkan dispersi GO dengan larutan AA yang dilanjutkan dengan pengadukan selama 24 jam pada suhu 65°C. Hasil karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis memperlihatkan adanya penurunan nilai *bandgap* dari 3,36 eV pada GO menjadi sebesar 2,63 eV setelah dikenakan proses reduksi menggunakan AA. Spektrum *Fourier-Transform Infrared* (FTIR) dari rGO menunjukkan penurunan gugus fungsi oksigen setelah dilakukan reduksi dengan AA. Selain itu hasil pengukuran *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS) menunjukkan peningkatan rasio C/O dari 1,27 menjadi 2,74 dan hasil pengukuran *X-Ray Diffraction* (XRD) menunjukkan penurunan jarak interlayer dari 8,2 Å menjadi 3,198 Å setelah dilakukan proses reduksi.

Kata kunci: reduksi secara kimia, *graphene oxide*, *reduced graphene oxide*, *ascorbic acid*

Abstract. In order to produce *graphene like* materials in large quantities, a chemical reduction process using *hydrazine* compounds as reducing agents is often used, but the compound is very harmful to the environment. As a substitute for *hydrazine*, *ascorbic acid* (AA) is widely studied as an environmentally friendly reducing agent. In this study, we obtained *reduced graphene oxide* (rGO) using a chemical reduction of *graphene oxide* (GO) with an *ascorbic acid* as reduction agent. The reduction process was carried out by mixing GO dispersion with AA solution followed by stirring for 24 hours at a temperature of 65 °C. Characterization using a UV-Vis spectrophotometer shows a decreasing of a *bandgap* from 3.36 eV of GO to 2.63 eV after being subjected to a chemical reduction using AA. The *Fourier-Transform Infrared* (FTIR) spectrum of rGO shows a decreasing in oxygen functional groups after reduction with AA. In addition, the results of the *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS) measurement showed an increase in the C/O ratio from 1.27 to 2.74 and the *X-Ray Diffraction* (XRD) measurement results showed a decrease in the interlayer distance from 8.2 Å to 3.198 Å after the chemical reduction was carried out.

Keywords: chemical reduction, *graphene oxide*, *reduced graphene oxide*, *ascorbic acid*

1. Pendahuluan

Untuk aplikasi *graphene* banyak digunakan bahan *graphene like* seperti *reduced graphene oxide* (rGO) yang merupakan hasil reduksi dari prekursor *graphene oxide* (GO). Pada proses reduksi tersebut dilakukan penghilangan atau pengurangan gugus fungsi oksigen seperti hidroksil, epoksi, karbonil pada GO. Melalui proses reduksi tersebut, elektron atom karbon yang semula berpasangan dengan elektron pada gugus oksigen kembali berpasangan dengan elektron pada atom karbon yang lain. Dengan demikian terjadi pemulihan konjugasi ikatan rangkap-tunggal pada molekul tersebut. Terbentuknya rGO ditandai oleh nilai *bandgap* yang mengecil akibat pulihnya konjugasi ikatan rangkap-tunggal sehingga konduktivitas listriknya meningkat [1]. Ada berbagai cara untuk mereduksi GO menjadi rGO seperti reduksi termal [2,3], reduksi kimia [4], reduksi secara elektrokimia [5], serta reduksi dengan menggunakan penyinaran (fotoreduksi) [6].

* Email: fitrilawati@phys.unpad.ac.id

Namun untuk menghasilkan produk rGO dalam skala besar dengan cara yang mudah banyak digunakan metoda reduksi secara kimia [4].

Hydrazine (N_2H_4), merupakan senyawa yang banyak digunakan dalam industri untuk mereduksi, namun senyawa tersebut berbahaya. Pada penelitian terdahulu telah dilaporkan pembuatan rGO dengan *hydrazine* sebagai agen pereduksi. Walaupun memiliki hasil yang baik, *hydrazine* merupakan bahan kimia yang sangat beracun dan berbahaya [7]. Selanjutnya banyak penelitian diupayakan untuk mencari bahan pereduksi GO yang ramah lingkungan. Telah dilaporkan bahwa telah berhasil dibuat rGO dengan menggunakan *ascorbic acid* sebagai agen pereduksi dengan hasil yang tidak kalah baiknya dengan *hydrazine* serta ramah lingkungan [8].

Ascorbic acid (AA) adalah lakton ester dalam asam hidroksikarbositat dengan ciri-ciri terdapat gugus enadiol sebagai pereduksi kuat [9]. *Ascorbic acid* merupakan antioksidan alami yang tidak beracun dan pereduksi agen yang dapat digunakan untuk reduksi kimia GO [10]. Karena *ascorbic acid* hanya terdiri dari *carbon*, oksigen, dan hidrogen. Oleh karena itu, penggunaan *ascorbic acid* sebagai agen pereduksi pembentukan rGO diharapkan dapat meningkatkan kinerja *reduced graphene oxide*. Pada makalah ini dilaporkan hasil studi pembuatan rGO menggunakan prekursor GO dengan menggunakan *ascorbic acid* sebagai agen pereduksi serta karakteristik rGO yang dihasilkan.

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan pada penelitian adalah GO komersial (*graphenea*) dan serbuk *ascorbic acid* sebagai bahan pereduksi, *deionized water* sebagai pelarut. Alat yang digunakan adalah gelas kimia, *syringe*, neraca analitik, *magnetic stirrer* (IKA C-MAG HS 7) dan *magnetic bar*, *ultrasonic cleaner* (Brason 1800), kertas saring, corong gelas, labu erlenmeyer, oven vakum, mortar, dan *sieve 200 mesh*. Proses reduksi GO menggunakan AA diawali dengan penyiapan dispersi GO dan larutan AA. Dispersi GO dengan konsentrasi 0,2 mg/mL dibuat dengan menambahkan 450 mL *DI water* ke dalam 50 mL dispersi GO 4 mg/mL, lalu diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit dengan kecepatan 250 rpm pada suhu ruangan. Setelah itu dispersi GO dikenakan proses sonikasi selama 30 menit untuk mengeksfoliasi GO. Larutan AA dengan konsentrasi 2 mg/mL dibuat dengan melarutkan 100 mg serbuk *ascorbic acid* dalam 500 mL *DI water*. Kemudian campuran tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit dengan kecepatan 250 rpm pada suhu ruangan. Dispersi GO tersebut tampak bewarna kecoklatan. Proses reduksi dilakukan dengan menambahkan larutan AA ke dalam dispersi GO, lalu campuran tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 24 jam dengan kecepatan 250 rpm pada suhu 65°C. Perbandingan GO dan AA yang digunakan adalah 1:10. Setelah itu, campuran tersebut disaring untuk memisahkan bagian cairan dan bagian pasta. Pasta yang dihasilkan kemudian dikeringkan menggunakan oven vakum selama 12 jam pada suhu 50°C. Pasta kering tersebut selanjutnya dihaluskan dengan mortar, lalu diayak dengan menggunakan *sieve 200 mesh*.

Karakterisasi sampel dilakukan dengan menggunakan spektroskopi UV-Visible, spektroskopi *fourier transform infrared* (FTIR), *energy dispersive spectroscopy* (EDS), dan *X-ray diffraction* (XRD). Sampel untuk pengukuran UV-Vis berupa lapisan tipis, sedangkan untuk karakterisasi yang lain sampel berupa bubuk. Pembuatan lapisan GO dan rGO menggunakan teknik *spray coating*. Penyiapan sampel untuk pengukuran spektrum UV Vis tersebut diawali dengan penyiapan substrat dengan ukuran 2,5 cm x 1,25 cm. Substrat tersebut dicuci berturut-turut menggunakan *aquades*, *ethanol*, dan isopropanol dalam *ultrasonic cleaner* selama 15 menit pada suhu 40°C. Substrat tersebut diletakkan di dalam *staining jar* yang berisikan larutan pencuci pada *ultrasonic bath*. Selanjutnya substrat dikeringkan dan siap digunakan. Selanjutnya dilakukan penyiapan dispersi GO dan dispersi rGO. Penyiapan lapisan tipis sampel dilakukan dengan memasukkan

dispersi GO/rGO ke dalam wadah peralatan *microspraying* yang sudah dibersihkan. Pelapisan dimulai dengan melakukan penyemprotan sampel pada permukaan substrat. Tekanan kompresor yang digunakan pada proses deposisi adalah 45 Psi dengan jarak antara *nozzle* dan substrat sekitar 10 cm. Proses pelapisan dilakukan dengan cara penyemprotan secara berulang dengan jeda antara pelapisan pertama dan berikutnya selama 4 menit. Jumlah pelapisan untuk sampel UV Vis dilakukan sebanyak 20 kali.

3. Hasil dan Diskusi

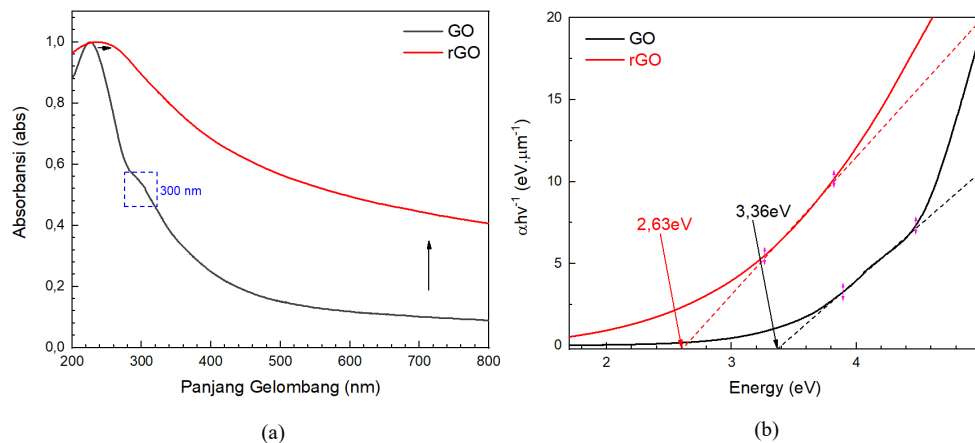
Hasil reduksi yang dihasilkan dengan menggunakan larutan AA dengan perbandingan GO:AA = 1:10, dan waktu pengadukan pada suhu 65°C selama 24 jam berupa serbuk berwarna hitam seperti yang diperlihatkan pada Gambar 1. Serbuk tersebut jika didispersikan dalam akuades tampak berwarna hitam. Dispersi rGO tersebut tampak berbeda jika dibandingkan dengan dispersi GO yang berwarna kecoklatan. Serbuk yang berwarna hitam tersebut mengindikasikan bahwa proses reduksi GO telah terjadi. Pelepasan gugus oksigen pada GO tersebut selanjutnya menghasilkan restorasi gugus aromatik (C=C), sehingga sampel menjadi lebih gelap yang berkaitan dengan peningkatan konduktivitas. Selain itu dispersi rGO dalam akuades tidak terdispersi dengan baik seperti dispersi GO dalam akuades. Proses reduksi tersebut juga mengakibatkan perubahan sifat GO yang hidrofilik menjadi hidrofobik setelah menjadi rGO, sehingga tidak terdispersi sebaik GO dalam akuades.



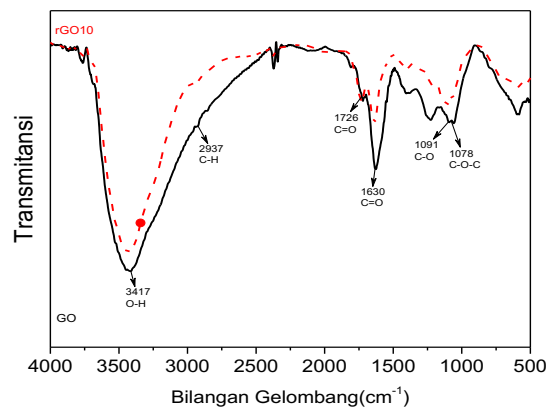
Gambar 1. Serbuk rGO yang merupakan hasil reduksi GO menggunakan *ascorbic acid* tampak berwarna hitam

Gambar 2.a memperlihatkan perbandingan kurva UV-Vis lapisan GO dengan lapisan rGO yang didapat dari karakterisasi optik menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Pada spektrum GO terdapat puncak absorpsi maksimum pada panjang gelombang 230 nm dan *shoulder peak* pada panjang gelombang 300 nm. Puncak pertama berkaitan dengan transisi $\pi - \pi^*$ dari ikatan rangkap C=C terkait dan *shoulder peak* berkaitan dengan transisi $n - \pi^*$ dari C=O. Pada spektrum sampel rGO terlihat bahwa puncak absorpsi tersebut mengalami pergeseran ke arah panjang gelombang lebih besar (*red-shifted*) yaitu 260 nm. Selain itu setelah proses reduksi *shoulder peak* tidak terlihat. Secara keseluruhan absorpsi pada spektrum rGO tampak lebih besar pada semua rentang pada panjang gelombang. Pada Gambar 2.b diperlihatkan perbandingan nilai *bandgap* antara sampel GO dan sampel rGO, tampak adanya penurunan nilai *bandgap* pada sampel rGO. Untuk sampel GO nilai E_g adalah 3,36 eV, sedangkan untuk sampel rGO nilai E_g turun menjadi 2,63 eV. Hasil tersebut menunjukkan bahwa telah terjadi reduksi GO setelah dicampurkan dengan *ascorbic acid*. Penurunan nilai *bandgap* tersebut dikaitkan dengan pemulihan konjugasi sp^2 setelah proses reduksi sehingga panjang konjugasi lebih besar sehingga elektron lebih mudah berpindah. Pertambahan panjang konjugasi tersebut merupakan implikasi dari berkurangnya gugus oksigen yang terkandung di dalam rGO. Dengan semakin sedikit gugus oksigen yang terkandung

di dalam rGO, maka elektron atom karbon yang semula berikatan dengan gugus fungsi oksigen akan kembali berpasangan dengan elektron atom karbon lainnya.



Gambar 2. (a) Perbandingan spektrum GO dan spektrum rGO yang dihasilkan menggunakan *ascorbic acid*, (b) *Tauc plot bandgap* untuk sampel GO dan rGO



Gambar 1. Perbandingan spektrum FTIR sampel GO dan rGO hasil reduksi menggunakan *ascorbic acid*

Hasil spektroskopi UV_Vis di atas didukung oleh spektrum FTIR sampel GO dan rGO yang dibuat menggunakan *ascorbic acid*, seperti diperlihatkan pada Gambar 3. Kedua sampel tersebut memiliki puncak absorpsi pada bilangan gelombang 3417 cm^{-1} yang berkaitan dengan vibrasi gugus fungsi -OH. Tampak bahwa pada bilangan gelombang tersebut sampel rGO memiliki gugus hidroksil yang lebih rendah dibandingkan GO. Hal tersebut menunjukkan proses reduksi menggunakan AA telah dapat mengurangi jumlah gugus hidroksil pada GO. Terdapat serapan pada bilangan gelombang 2937 cm^{-1} sesuai dengan vibrasi gugus fungsi C-H yang kemungkinan kontribusi dari asam karboksilat. Serapan pada bilangan gelombang 1726 cm^{-1} dan 1630 cm^{-1} merupakan ikatan C=O dari senyawa karbonil. Ikatan C=C yang merupakan karakteristik dari ikatan rangkap dalam cincin grafena aromatik polisiklik tidak teridentifikasi dengan jelas. Vibrasi C-O yang berkaitan dengan epoksi pada puncak vibrasi 1226 cm^{-1} . Serapan pada 1091 cm^{-1} merupakan vibrasi gugus fungsi C-O yang kemungkinan kontribusi dari asam karboksilat. Selain itu, pada 1078 cm^{-1} merupakan vibrasi gugus fungsi C-O dari senyawa alkoksi. Jika rGO

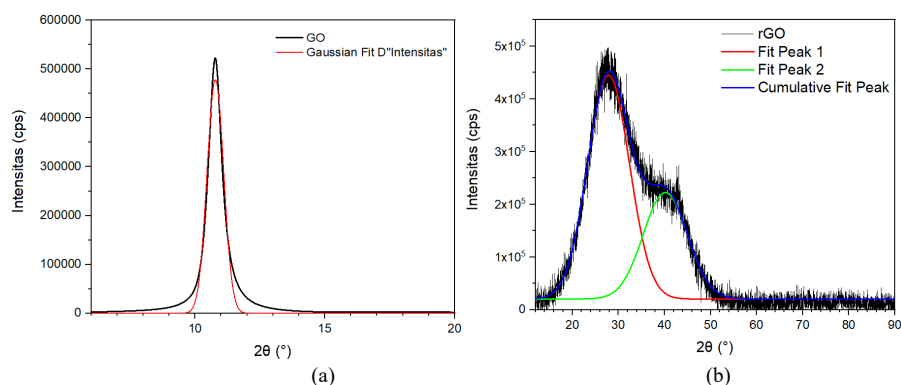
dibandingkan dengan GO maka terlihat bahwa nilai serapan pada gugus-gugus oksigen tersebut semakin rendah pada spektrum rGO, yang menandakan proses reduksi GO oleh AA telah terjadi. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan sebelumnya [11].

Komposisi atomik yang terkandung di dalam sampel GO dan rGO hasil reduksi menggunakan *ascorbic acid* diukur dengan EDS diperlihatkan pada Tabel 1. Persentasi atom karbon (C) pada GO meningkat dari 56,00% menjadi 73,27% pada sampel rGO. Selain itu persentasi atomik oksigen menurun dari 44,00% menjadi 26,72%. Dengan demikian rasio C/O pada GO sebesar 1,27 meningkat menjadi 2,74 pada rGO. Hasil tersebut mengkonfirmasi terjadinya proses reduksi GO setelah ditambah dengan *ascorbic acid*.

Tabel 1. Presentase atomik sampel GO dan rGO hasil reduksi menggunakan *ascorbic acid*

Kode Sampel	Presentase Atomic (%)		Rasio C/O
	C	O	
GO	56,00	44,00	1,27
rGO10	73,27	26,72	2,74

Pada Gambar 4 diperlihatkan pola XRD sampel GO dan sampel rGO hasil reduksi menggunakan *ascorbic acid*. Sampel GO memiliki sebuah puncak yang tajam pada nilai $2\theta = 10,783^\circ$, sedangkan pola XRD sampel rGO memiliki nilai dua puncak yaitu pada $2\theta = 27,87^\circ$ dan $40,18^\circ$. Untuk analisa pola XRD tersebut dilakukan proses dekomposisi spektrum untuk melihat perubahan struktur GO menjadi rGO. Hasil dekomposisi pola XRD sampel GO menunjukkan puncak tunggal yang tajam, dengan menggunakan teorema Bragg, puncak puncak difraksi pada GO berkaitan dengan jarak interlayer $8,2 \text{ \AA}$. Nilai tersebut berkaitan dengan interkalasi gugus fungsi oksigen pada bagian basal dari kedua sisi lembaran GO. Pada Gambar 4.b diperlihatkan hasil dekomposisi pola XRD rGO. Puncak pada $2\theta = 27,87^\circ$ berkaitan dengan struktur rGO sedangkan puncak $2\theta = 40,18^\circ$ berkaitan dengan orde kedua dari puncak GO. Hasil fitting menunjukkan puncak pada $2\theta = 27,87^\circ$ sebanyak 66% , sedangkan sisanya merupakan orde kedua dari GO yaitu sebanyak 34 %. Posisi 2θ tersebut bersesuaian dengan jarak interlayer sebesar $3,198 \text{ \AA}$. Hasil tersebut mengndikasikan 66% GO terkonversi menjadi GO oleh agen pereduksi *ascorbic acid*. Berkurangnya gugus oksigen tersebut mengakibatkan berkurangnya hidrofilisitas lembaran GO.



Gambar 2. Perbandingan pola XRD sampel GO (a) dan pola XRD sampel rGO hasil reduksi menggunakan *ascorbic acid*

Hasil-hasil yang didapatkan mengindikasikan bahwa *ascorbic acid* dapat mereduksi GO menjadi rGO. Dengan menggunakan parameter reduksi perbandingan GO:AA = 1:10, dan waktu pengadukan pada suhu 65°C selama 24 jam telah dapat menghasilkan 66 % rGO. Peningkatan *yield* rGO yang dihasilkan dapat dilakukan dengan mengoptimasi parameter reduksi tersebut.

4. Kesimpulan

Proses reduksi *graphene oxide* menggunakan *ascorbic acid* sebagai agen pereduksi telah berhasil dilakukan. Berdasarkan beberapa karakterisasi yang dilakukan didapat bahwa rGO telah dapat dihasilkan dari GO melalui proses reduksi secara kimia dengan menggunakan *ascorbic acid*. Dengan menggunakan parameter reduksi berupa perbandingan GO:AA=1:10, dan waktu pengadukan pada suhu 65°C selama 24 jam telah dapat menghasilkan 66 % rGO dengan dengan jarak interlayer 3,198 Å dan nilai *bandgap* sebesar 2,63 eV, serta rasio C/O sebesar 2,74.

5. Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini didanai oleh Proyek Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT) nomor kontrak 2064/UN6.3.1/PT.00/2022 tanggal 17 Maret 2022

Daftar Pustaka

- [1] Q Su, S.Pang, V. Alijani, C. Li, X. Feng, K. Müllen (2009). *Composites of Graphene With Large Aromatic Molecules*. Advanced Materials, Vol. 21, No. 31, pp 3191-3195.
- [2] S. N. Alam, N. Sharma, L. Kumar (2017). *Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain reduced Graphene Oxide (rGO)*. Graphene. Vol. 6, No.1, pp. 1-18
- [3] Fitrilawati, Norman Syakir, Annisa Aprilia, Zhaoyang Liu, Xinliang Feng, and Christoph Bubeck (2015). *Reduction Kinetics of Thermally Reduced Graphene Oxide Thin Films*, Material Science Forum 827, 317-320
- [4] CK Chua, M Pumera (2014). *Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint*, - Chem. Soc. Rev., 43, pp 291-312.
- [5] S. Y. Toh, K. S. Loh, S.K.Kamarudin, W. R. W.Daud (2014), *Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterization*, Chem.Eng. J. V. 251, pp 422-434
- [6] H. Li, C. Bubeck (2013), *Photoreduction processes of graphene oxide and related applications*, Macromol. Research 21 290-297.
- [7] A.Furst, R. C. Berlo, S.Hooton (1965). *Hydrazine as a Reducing Agent for Organic Compounds (Catalytic Hydrazine Reductions)*, Chem. Rev. , Vol.65, No.1, pp 51-68
- [8] M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón (2010), *Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions*, *J. Phys. Chem. C* 2010, Vol. 114, No. 14, pp 6426-6432
- [9] K. A. Naidu. (2003). *Vitamin C in human health and disease is still a mystery, an overview*. Journal of Nutrition. Vol. 2, No. 7, pp. 7-23.
- [10] K. K.H. De Silva, H-H. Huang, M. Yoshimura (2018), *Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid*, *Applied Surface Science* Vol.447, pp. 338-346
- [11] J.Zhang, H.Yang, G. Shen, P.Cheng, J. Zhang, S. Guo (2010). *Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid*, Chem. Commun., Vol. 46, pp 1112-1114