

KESAN MASA PRARAWATAN TERMA BAGI PENGHASILAN KARBON  
KERAS BERASASKAN SEKAM PADI UNTUK  
APLIKASI BATERI ION NATRIUM

(EFFECT OF PRETREATMENT TIME ON THE PRODUCTION OF HARD CARBON BASED ON RICE HUSK  
FOR SODIUM ION BATTERY APPLICATION)

CHAI KAI LING<sup>1,3</sup>, AFIENA NURIZYAN<sup>1</sup>, MOHD SUKOR SU'AIT<sup>2</sup>, SITI AMINAH  
MOHD NOOR<sup>3,4</sup>, LEE TIAN KHOON<sup>1,3‡</sup>, AZIZAN AHMAD<sup>1,3,5\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Science, Faculty of Science and Technology, Universiti  
Kebangsaan Malaysia, Bangi 43600, Selangor Darul Ehsan, Malaysia

<sup>2</sup>Solar Energy Research Institute (SERI), Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi 43600,  
Selangor Darul Ehsan, Malaysia

<sup>3</sup>Battery Technology Research Group (UKMBATT), Faculty of Science and Technology,  
Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi 43600, Selangor Darul Ehsan, Malaysia

<sup>4</sup>Centre of Defence Foundation Studies, National Defence University of Malaysia, 57000  
Kuala Lumpur, Malaysia

<sup>5</sup>Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Airlangga University, Mulyorejo  
Road, Surabaya 60115, Indonesia

\*Corresponding author: [tiankhoon@ukm.edu.my](mailto:tiankhoon@ukm.edu.my)<sup>‡</sup>; [azizan@ukm.edu.my](mailto:azizan@ukm.edu.my)\*

### ABSTRAK

Sekam padi merupakan sisa biojisim yang memiliki potensi untuk digunakan dalam pembuatan elektrod karbon keras di dalam bateri ion natrium (SIBs). Bahan ini memiliki permukaan spesifik yang luas dan kapasiti menyimpan tenaga teori yang tinggi. Dalam kajian ini, kesan variasi masa prarawatan terma yang berbeza dijalankan terma dijalankan ke atas sekam padi sebagai sumber karbon keras untuk aplikasi bahan anod dalam SIB. Analisis spektroskopi Raman dan CHNSO telah dilakukan untuk menentukan sifat kimia manakala struktur karbon keras dikaji dengan pembelauan sinar-X (XRD). Ukuran saiz, luas permukaan liang, purata diameter dan isi padu liang telah dilakukan melalui analisis saiz zarah dan jerapan fizikal. Keputusan menunjukkan bahawa tempoh masa prarawatan terma mempunyai kesan yang signifikan terhadap sifat karbon keras. Masa rawatan terma optimum didapati adalah 40 jam (sampel RH2) dan mempunyai luas permukaan spesifik dan komponen karbon tertinggi iaitu  $1059.02 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  dan 78.0% masing-masing dengan saiz zarah berdiameter  $15.0 \mu\text{m}$ . Luas permukaan ini adalah hampir empat kali ganda nilai yang diperolehi daripada kajian sebelum. Dijangkakan sampel ini dapat menghasilkan lebih tinggi kapasiti penyimpanan tenaga dan kinetik semasa operasi SIB kerana peningkatan luas permukaan dan tapak aktif.

**Kata kunci:** bateri ion natrium; sekam padi; karbon keras; rawatan asid; rawatan terma

### ABSTRACT

A biomass residue called rice husk has the potential to be used in the manufacturing of hard carbon electrode in sodium ion batteries (SIBs). This substance has a broad specific surface area and high theoretical energy storage capacity. This study examined the impact of various pre-treatment durations on rice husk as a hard carbon source for anode material in SIB applications. The chemical properties were ascertained by Raman spectroscopy and CHNSO analysis, and the hard carbon structure was investigated by X-ray diffraction (XRD). Physical adsorption and particle size analyses were used to determine the pore volume, pore surface

area, average diameter, and pore size. The outcomes show that the pre-treatment duration has a major impact on the hard carbon's characteristics. With a sample size of  $15.0 \mu\text{m}$ , a specific surface area and carbon content of  $1059.02 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and 78.0%, respectively, the best pre-treatment time was found to be 40 hours (sample RH2). This surface area is almost four times greater than what was found in earlier research. Because of its greater surface area and active sites, it is anticipated that this sample will be able to achieve higher energy storage capacity and kinetic performance during SIB operation.

**Keywords:** sodium ion batteries; rice husk; hard carbon; acid treatment; thermal treatment

## PENDAHULUAN

Permintaan terhadap bateri ion litium (LIB) telah meningkat secara mendadak sejak lima tahun kebelakangan [1–5]. Namun, penggunaan LIB menghadapi cabaran besar dalam jangka masa panjang kerana sumber mineral litium (Li) yang terhad [6]. Oleh sebab itu, bateri ion natrium (SIB) telah mendapat sambutan dan perhatian daripada penyelidik-penyelidik seluruh dunia. Hal ini kerana, sumber mineral natrium (Na) merupakan sumber bumi keenam yang terbesar (2.09%) di bumi [7], bersifat mesra alam dan berkos rendah [8,9] berbanding dengan bateri berasaskan ion litium ( $\text{Li}^+$ ). SIB ialah sejenis bateri alkali bumi yang boleh cas semula seperti LIB, tetapi menggunakan ion natrium ( $\text{Na}^+$ ) sebagai pembawa cas diantara anod dan katod. Walaupun kedua-dua jenis bateri ini mempunyai prinsip penyimpanan tenaga yang sama tetapi ada perbezaan dalam pemilihan bahan untuk dijadikan sebagai anod [9]. Sebagai contoh, anod grafit sesuai digunakan dalam LIB [10] tetapi tidak sesuai digunakan dalam SIB. Hal ini kerana  $\text{Na}^+$  mempunyai saiz jejari ion yang besar iaitu  $1.02 \text{ \AA}$  [11,12]. Ini menyukarkan proses resapan  $\text{Na}^+$  ke dalam struktur grafit [13,14] dan memberikan ketumpatan tenaga yang lebih rendah ( $<165 \text{ Wh/kg}$ ) [15] jika berbanding dengan LIB ( $<198 \text{ Wh/kg}$ ) [7]. Secara teori, nilai kekisi grafit atau jarak antara satah harus mempunyai nilai  $0.42\text{--}0.45 \text{ nm}$  [16]. Oleh sedemikian, pemilihan anod adalah penting bagi meningkatkan prestasi dan hayat kitar penyimpanan tenaga SIB [12].

Untuk dijadikan sumber bahan elektrod, bahan berasaskan karbon [17,18], aloi [19,20], oksida dan sulfida logam [21] dan sebatian organik [22] telah dilaporkan dan dikaji. Tetapi, mereka mempunyai kitaran yang lemah dan kapasiti spesifik yang rendah [22]. Untuk mengatasi kelemahan ini, karbon keras dengan susunan grafit berorientasi secara rawak menunjukkan prestasi penyimpanan  $\text{Na}^+$  yang terjamin [23,24]. Karbon keras yang mempunyai nilai darjah keliangan dengan luas kawasan permukaan yang tinggi ( $1,000\text{--}15,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [25], boleh memberikan ketumpatan tenaga sekitar  $5.0 \text{ Wh kg}^{-1}$  dan kapasiti gravimetrik sekitar  $120 \text{ F g}^{-1}$  [26,27]. Selain itu, karbon keras merupakan sejenis alotrop karbon yang tidak boleh diubah menjadi grafit walaupun dikenakan pada suhu pemanasan yang tinggi sehingga  $3,000 \text{ }^\circ\text{C}$  dan mempunyai jarak- $d$  lebih besar daripada  $0.335 \text{ nm}$  jika berbanding dengan karbon lembut (bahan karbon yang tersusun secara struktur dan dalam keadaan amorfus) [28]. Hal ini disebabkan susun atom yang unik [29].

Karbon keras biasanya diperolehi daripada produk petroleum dan juga boleh didapati dari biojisim seperti pokok pain [30], kulit udang terbuang [31,32], kulit pisang [33], kulit kacang [34] sekam padi [14] dan lain-lain. Dalam kajian ini, sekam padi telah dikaji sebagai sumber yang berpotensi digunakan sebagai bahan anod. Sekam padi adalah sejenis hasil sampingan biojisim yang diperolehi daripada pertanian yang terbiar dan terdapat melimpah di seluruh dunia [35,36]. Sebanyak 22.0 % daripada berat tuaian padi adalah sekam padi, menjadikannya satu sumber yang tidak terhad. Sekam padi sering digunakan sebagai bahan bakar dalam dandang kilang pemprosesan beras. Negara Malaysia mempunyai bilangan sawah

padi yang tinggi dan ini menyumbang kepada penghasilan sekam padi secara mampan pada skala yang besar. Selain itu, kandungan selulosa dan hemiselulosa yang banyak telah menjadikan sekam padi menjadi sumber karbon yang sesuai untuk menghasilkan karbon keras [37,38]. Wang et al. [9] mensintesis bahan karbon keras daripada sekam padi, menunjukkan ketumpatan tenaga yang tinggi sebanyak 185 Wh/kg dan mempunyai prestasi kitaran yang stabil dengan pemuliharaan kapasiti sebanyak 85% selepas 100 kitaran [9]. Tambahan pula, Sekar et al. [39] mensintesis nanokomposit karbon-silikon daripada abu sekam padi perang dengan menggunakan satu langkah sintesis. Dengan menggunakan nanokomposit karbon-silikon sebagai anod, SIB yang dihasilkan menunjukkan kestabilan kitaran yang tinggi dalam kecekapan Coulomb iaitu 98% selepas 100 kitaran dengan cas-nyahcas pada 200 mA g<sup>-1</sup> [39]. Dalam kajian ini, potensi sekam padi terawat dikaji sebagai sumber karbon keras untuk aplikasi bahan anod dalam SIB. Untuk mendapatkan luas permukaan yang optimum dan struktur yang stabil, kajian masa prarawatan terma terhadap penyediaan karbon keras berasaskan sekam padi telah dijalankan pada variasi tempoh masa berbeza. Pelbagai analisis dijalankan untuk menentukan ketulenan, fasa dan struktur serta saiz dan luas permukaan telah dijalankan.

## EKSPERIMEN

### Bahan

Asid hidroklorik (HCl), asid hidrofluorik (HF) dan pelarut etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) diperoleh daripada Sigma-Aldrich. Sekam padi digunakan tanpa melalui sebarang proses penulenan yang selanjutnya.

### Kaedah penyediaan

#### *Rawatan sekam padi*

30 g sekam padi ditimbang dan dibasuh bersih dengan air suling untuk mengeluarkan tanah dan kekotoran yang terdapat dalam sekam padi. Selepas dibersihkan, sekam padi dirawat dalam 6 M asid hidroklorik selama 6 jam dan seterusnya dirawat dengan 10 % asid hidrofluorik selama 8 jam. Kemudian, sekam padi yang telah dirawat dibilas dengan air suling, dituras dan dikeringkan pada suhu 120 °C semalaman dalam ketuhar vakum.

#### *Penghasilan karbon keras*

5 g sekam padi terawat kemudiannya melalui prarawatan terma pada suhu 200 °C pada masa rawatan yang berbeza iaitu 15, 40 dan 60 jam, masing-masingnya dilabel sebagai RH1, RH2 dan RH3 sebelum melalui proses pengkarbonan pada suhu 1000 °C selama 2 jam dengan kadar pemanasan 5 °C min<sup>-1</sup> di bawah keadaan argon seperti ditunjukkan dalam **Jadual 1**.

Jadual 1 Persediaan sampel pada tempoh masa prarawatan terma yang berlainan.

Sampel	Suhu (°C)	Suhu prarawatan (°C)	Masa prarawatan (jam)
RH1	1000	200	15
RH2	1000	200	40
RH3	1000	200	60

### Kaedah pencirian sampel

Penganalisis saiz zarah (PSA) digunakan untuk mengukur saiz zarah secara berterusan dalam julat (10 nm sehingga 5 mm) dengan mengukur sudut sinar yang dibelau oleh zarah semasa melalui sinar laser menggunakan Horiba model LA-960V2. Analisis unsur CHNSO adalah

untuk menentukan peratusan karbon (C), hidrogen (H), nitrogen (N), sulfur (S) dan oksigen (O) yang terdapat dalam sampel. Analisis spektroskopi Raman dijalankan menggunakan DXR2xi *Thermo Scientific* dengan laser ion argon pemancaran pada nombor gelombang 532 nm. Analisis pembelauan sinar-X (XRD) dijalankan dengan menggunakan menggunakan *Bruker D8 Advance* dengan penyinaran  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) pada kadar pengimbasan sebanyak  $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$  dalam sudut  $2\theta$  dari  $10^\circ$  hingga  $80^\circ$ . Analisis jerapan fizikal Brunauer-Emmett-Teller (BET) dijalankan menggunakan instrumen Micromeritics ASAP 2020.

## KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

### Pemerhatian fizikal dan kimia

Selepas rawatan dengan asid dan proses pengkarbonan pada suhu  $1000^\circ\text{C}$ , sekam padi mengalami perubahan warna kuning bertukar kepada coklat gelap dan pertukaran saiz. Produk akhir adalah berwarna hitam dan abu halus seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1. Sampel produk dilabelkan sebagai RH1, RH2 dan RH3 bagi masa rawatan terma yang berbeza iaitu 15, 40 dan 60 jam masing-masing.



Rajah 1 Pemerhatian fizikal dalam proses penghasilan karbon keras.

Selain itu, Jadual 2 menunjukkan analisis komponen bagi sampel sekam padi dan karbon keras. Hossain et al., [40] melaporkan bahawa sekam padi mempunyai 25.9 % karbon, 4.7 % hidrogen, 0.6 % nitrogen dan 0.3 % sulfur. Dalam kajian ini, sekam padi terawat pada tempoh masa berbeza jelas menunjukkan penambahan peratusan (%) karbon dan nitrogen yang terhasil manakala % hidrogen dan % sulfur berkurang. Daripada Jadual 2, RH2 mencatatkan % karbon yang paling tinggi iaitu 78.0 %. Tambahan pula, semua karbon keras yang dihasilkan didapati tidak mengandungi sulfur.

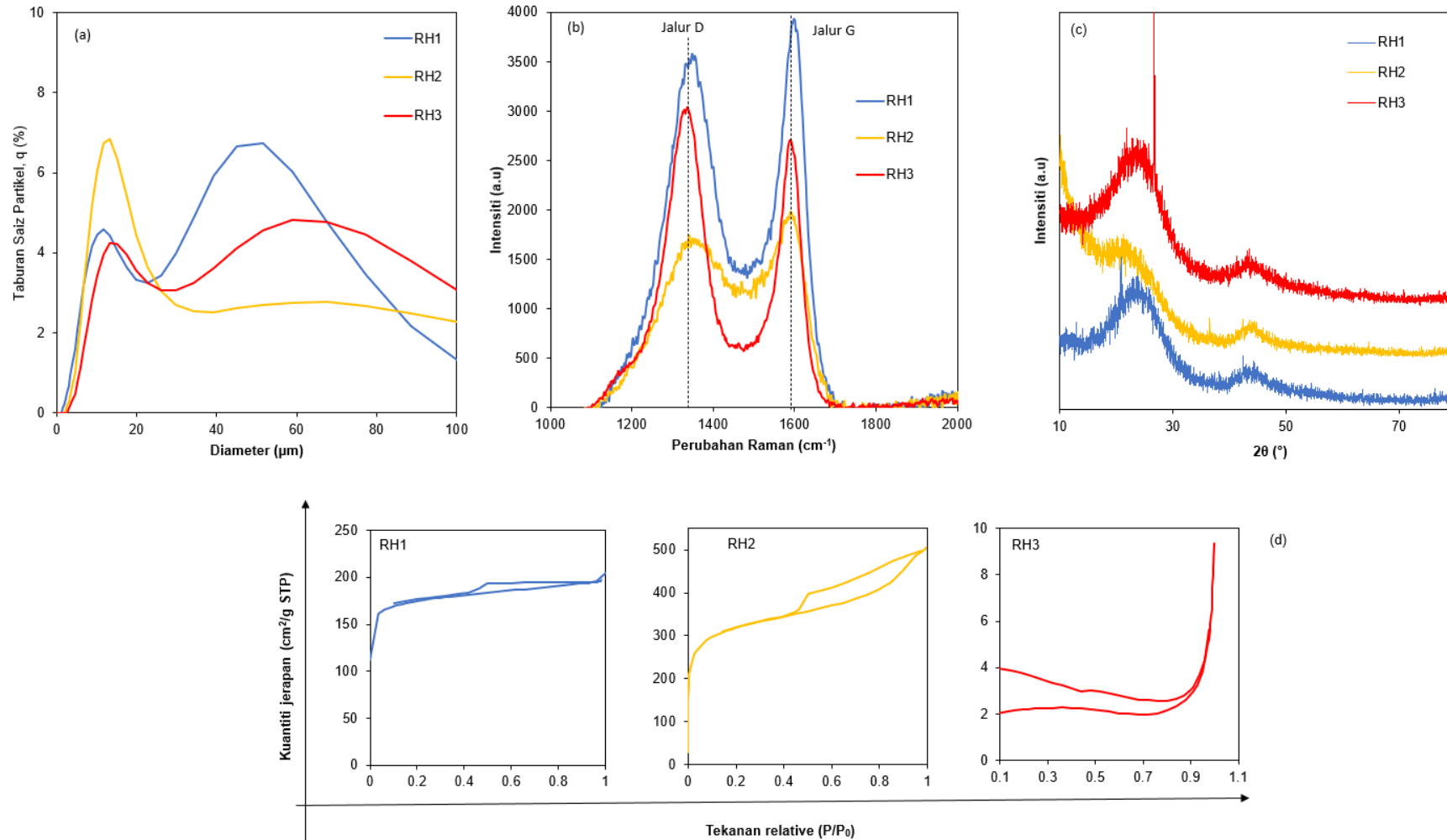
Jadual 2 Komponen bagi sampel sekam padi dan karbon keras.

Sampel	Komponen			
	Karbon (%)	Hidrogen (%)	Nitrogen (%)	Sulfur (%)
Sekam padi	25.9	4.7	0.6	0.3
RH1	74.1	1.0	0.0	0.0
RH2	78.0	1.0	0.5	0.0
RH3	70.6	1.5	1.9	0.0

Rajah 2(a) pula menunjukkan taburan saiz zarah untuk sampel RH1, RH2 dan RH3. Dapat diperhatikan bahawa RH1 dan RH3 mempunyai dua puncak yang jelas kelihatan pada  $12.0 \mu\text{m}$  dan  $50.0 \mu\text{m}$  dengan taburan saiz yang besar manakala RH2 hanya mempunyai satu puncak pada  $14.0 \mu\text{m}$ . Hal ini kerana prarawatan terma RH2 selama 15 jam didapati masih tidak mencapai nilai optimum untuk menyingkirkan lapisan organik seperti lignin proses pengkarbonan. Hal ini mampu memberikan risiko kecacatan struktur dan mengganggu

pembentukan struktur karbon keras yang lebih seragam serta mengurangi hasil pengkarbonan [41]. Walau bagaimanapun, prarawatan terma yang lama (> 60 jam) bagi sekam padi didapati telah mengubah sifatnya dengan cara yang tidak diingini. Ini boleh menjejaskan ciri akhir karbon keras yang dihasilkan. Hal ini jelas diperlihatkan apabila prarawatan terma yang lama telah menyebabkan kemerosotan kandungan karbon dan meningkatkan komposisi elemen hidrogen dan nitrogen. Oleh itu, prarawatan terma yang optimum adalah penting untuk memperoleh karbon keras yang baik malah boleh mengelakkan penggunaan tenaga, masa, pemprosesan kos yang tinggi. Dalam hal ini, prarawatan terma selama 40 jam pada suhu 200 °C telah menghasilkan komposisi karbon tertinggi (78%) dan taburan saiz yang seragam pada 14.0  $\mu\text{m}$ .

1



2  
3  
4

Rajah 2 Dapatan analisis fizikal dan kimia sampel RH1, RH2 dan RH3; (a) Taburan saiz zarah, (b) Spektrum Raman (c) Difaktogram sinar-X, dan (d) Isoterma penjerapan-penyahjerapan  $\text{N}_2$

### Spektroskopi Raman

Rajah 2(b) menunjukkan spektrum Raman bagi ketiga-tiga sampel karbon keras (RH1, RH2 dan RH3). Rajah 2(b) menunjukkan dua puncak yang berkaitan dengan mod getaran berbeza bagi molekul dalam karbon keras iaitu jalur *D* dan *G*. Jalur *D* terletak pada  $1350\text{ cm}^{-1}$ , sementara jalur *G* terletak pada  $1580\text{ cm}^{-1}$  [42–44]. Jalur *D* berkaitan dengan ketidakaturan karbon dan digunakan sebagai penunjuk gangguan dalam struktur karbon, terhasil daripada ikatan  $sp^2$  berjantai, manakala jalur *G* timbul disebabkan oleh atom karbon tulen yang membentuk karbon keras [45]. Nisbah keamatan puncak *D* dan *G* pula mencerminkan tahap kecacatan bahan dimana semakin tinggi nisbahnya, semakin tinggi kecacatan yang terdapat dalam sampel. Daripada Rajah 2(b), didapati nisbah keamatan puncak *D* dan *G* bagi RH2 adalah paling tinggi, iaitu sebanyak 1.12 berbanding dengan untuk RH1 (0.90) dan RH3 (0.88). Kesemua hasil dapat diklasifikasikan sebagai bahan karbon keras merujuk kepada dapatan Dines et al., [46], and Santos et al., [47] yang mendapati karbon keras hadir pada julat nisbah  $I_D/I_G$  adalah 0.82 ke 1.62. Kajian oleh Ahmed et al., [45] telah menganalisis karbon teraktif berasaskan sekam padi menggunakan spektroskopi Raman bagi menjelaskan struktur dalaman karbon yang diperoleh mendapati nisbah ( $I_D/I_G$ ) sebanyak 0.8 telah diperoleh. Hal ini menunjukkan pembentukan karbon teraktif dengan beberapa kecacatan atau mempunyai beberapa tahap sifat amorfus. Dalam kajian tersebut, nisbah  $I_D/I_G$  elektrod anod karbon teraktif LIB berasaskan sekam padi telah memberi kelebihan dalam aplikasi penyimpanan caj dengan nilai kapasiti nyahcaj kitaran pertama sebanyak  $\sim 321\text{ mAh g}^{-1}$  pada ketumpatan arus  $100\text{ mA g}^{-1}$  dengan nilai penahanan kapasiti yang tinggi ( $\sim 81\%$ ) serta kecekapan koluombik sebanyak 92.3% selepas 400 kitaran. Ini menunjukkan kebolehlungan kitaran dan kestabilan elektrod anod yang dihasilkan berbanding elektrod karbon komersial. Sementara itu, kajian Bommier et al., 2014 [48] telah membuktikan bahawa nilai nisbah puncak *D* dan *G* yang lebih besar daripada nilai satu menunjukkan karbon yang lebih tidak teratur. Dalam kajian ini, nisbah puncak *D* dan *G* meningkat dengan peningkatan masa rawatan terma, menunjukkan bahawa struktur karbon menjadi lebih tidak teratur. Peningkatan nisbah ini juga merujuk kepada penambahan bilangan penghibridan karbon  $sp^2$  dalam matrik karbon [46],[47]). Kecacatan yang tinggi ini akan menghasilkan lebih banyak tapak penyimpanan untuk  $\text{Na}^+$ .

### Analisis pembelauan sinar-X (XRD)

Analisis pembelauan sinar-X (XRD) telah dijalankan untuk menguji struktur-fasa kristalografi, darjah penggrafitan [49] dan sifat kehabluran karbon keras yang dihasilkan. Berdasarkan Rajah 2(c), didapati RH1, RH2 dan RH3 mempunyai dua puncak separa hablur yang jelas kelihatan. Puncak pertama dan kedua dapat dilihat pada kedudukan sekitar  $\sim 23^\circ$  dikaitkan dengan satah (002) [45,48] dan  $\sim 43^\circ$  berkaitan dengan satah (100) struktur grafit [48,49] yang merupakan ciri-ciri struktur karbon sekam padi [50–52]. Tambahan pula, tiada fasa lain yang dikesan, menunjukkan bahawa karbon keras berasaskan sekam padi terawat berjaya dihasilkan. Selain itu, puncak intensiti bagi RH2 adalah paling rendah menunjukkan karbon keras sekam padi adalah dalam susunan paling kurang teratur. Tambahan, peralihan puncak RH2 ke nilai  $2\theta$  yang lebih rendah juga menandakan perkembangan kekisi dan peningkatan darjah amorfus. Hal ini sejajar dengan keputusan yang diperolehi analisis PSA dan CHNSO.

### Analisis jerapan fizikal (BET)

Analisis BET merupakan teknik yang digunakan untuk menentukan luas kawasan permukaan spesifik sesuatu bahan terutamanya bahan berliang melalui penyerapan molekul gas ke permukaan bahan tersebut. Rajah 2(d) memperlihatkan ciri-ciri isoterma penyerapan  $\text{N}_2$  bagi sampel RH1, RH2 dan RH3. Luas permukaan BET dan isipadu liang Barrett-Joyner-Halenda (BJH) khususnya untuk RH2 adalah seperti ditunjukkan dalam Jadual 3. Daripada Jadual 3, ia

boleh dilihat dengan jelas bahawa RH2 mempunyai luas permukaan BET yang paling besar ( $1,059.02 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) manakala RH3 mempunyai luas permukaan BET yang paling kecil ( $7.13 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Isipadu nitrogen yang terjerap pada sampel karbon keras meningkat tetapi tidak mencapai kestabilan yang hampir pada tekanan relatif ( $P/P_0$ ) iaitu 1.0. Ini menandakan kewujudan mesolias. Kaedah prarawatan terma boleh meningkatkan pembentukan keliangan dalam struktur karbon serta mengurangkan kejutan terma (*thermal shock*) dan retakan struktur pada suhu tinggi [53]. Ketiga-tiga graf jerapan fizikal tersebut mempamerkan jenis isoterma IV dimana apabila berada pada kawasan bertekanan yang lebih rendah, ia menunjukkan pembentukan satu lapisan mono (*monolayer*) diikuti dengan pembentukan berbilang lapisan (*multilayers*) [54]. Dalam ketiga-tiga sampel penjerapan, terdapat peningkatan yang ketara dalam graf yang menunjukkan kehadiran banyak liang nano yang berada di bawah 2 nm [55,56]. Selain itu, RH2 mempunyai garisan graf yang lebih curam pada tekanan rendah menunjukkan kandungan liang nano yang lebih banyak berbanding dengan RH1 dan RH3. Hal ini mungkin kerana RH2 mempunyai ruang antara lapisan (*interlayer spaces*) yang lebih besar. Tambahan, RH2 mempunyai isi padu liang yang lebih besar dan luas permukaan yang tertinggi dimana ini dijangka akan membantu meningkatkan prestasi elektrod anod di dalam SIB. Dengan luas permukaan BET dan isi padu liang BJH yang tinggi, RH2 berpotensi dijadikan bahan anod dalam aplikasi bateri.

Jadual 3 Luas permukaan BET dan isipadu liang BJH untuk RH1, RH2 dan RH3

Sampel	Luas permukaan BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Penjerapan saiz liang BJH (nm)	Isipadu liang BJH ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
RH1	548.95	3.49	0.217
RH2	1059.02	18.25	0.288
RH3	7.13	5.213	0.002

### KESIMPULAN

Pengoptimuman penghasilan karbon keras berasaskan sekam padi terawat telah berjaya dilakukan melalui kawalan masa prarawatan terma. Hasil kajian ini menunjukkan masa prarawatan terma 40 jam pada suhu  $200^\circ\text{C}$  adalah parameter optimum prarawatan sekam padi terawat dengan jumlah kandungan karbon (78.0%), diameter saiz zarah ( $14.0 \mu\text{m}$ ), luas permukaan ( $1,059.02 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ) dan isipadu liang yang tertinggi ( $0.288 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ ). Karbon keras RH2 yang dihasilkan mempunyai kecacatan struktur yang tinggi sebagai tapak penyimpanan ion. Secara tidak langsung, hasil dapatan karbon keras berasaskan sekam padi terawat berpotensi untuk dijadikan bahan anod dalam aplikasi penyimpan tenaga.

### PENGHARGAAN

Penulis ingin menyampaikan penghargaan kepada Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia kerana membenarkan kajian ini dijalankan dengan jayanya.

### RUJUKAN

- [1] Z. Xu, M. Sun, S. Wu, Y. Chen, L. Li, X. Zou, L. Chen, H. Yang, H. Pang, Interfacial engineering of graphene aerogel encapsulated FeSe<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction nanotubes for enhanced lithium storage, Journal of Alloys and Compounds. 934 (2023) 167939. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167939>.
- [2] P.Z. and Z.S. Xueqin Xu, Dawei Sha, Zhihua Tian, Fushuo Wu, Wei Zheng, Li Yang, Shengyu Xie, Lithium storage performance and mechanism of nano-sized Ti<sub>2</sub>InC



- MAX phase, *Nanoscale Horiz.* 8 (2023) 331–337.
- [3] M.A.A.M. Abdah, M. Mokhtar, L.T. Khoon, K. Sopian, N.A. Dzulkurnain, A. Ahmad, Y. Sulaiman, F. Bella, M.S. Su'ait, Synthesis and electrochemical characterizations of poly(3,4-ethylenedioxythiophene/manganese oxide coated on porous carbon nanofibers as a potential anode for lithium-ion batteries, *Energy Reports.* 7 (2021) 8677–8687. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.10.110>.
- [4] L.T. Khoon, M.-L.W. Fui, N.H. Hassan, M.S. Su'ait, R. Vedarajan, N. Matsumi, M. Bin Kassim, L.K. Shyuan, A. Ahmad, In situ sol–gel preparation of ZrO<sub>2</sub> in nano-composite polymer electrolyte of PVDF-HFP/MG49 for lithium-ion polymer battery, *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 90 (2019) 665–675. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04936-1>.
- [5] T.K. Lee, N.F.M. Zaini, N.N. Mobarak, N.H. Hassan, S.A.M. Noor, S. Mamat, K.S. Loh, K.H. KuBulat, M.S. Su'ait, A. Ahmad, PEO based polymer electrolyte comprised of epoxidized natural rubber material (ENR50) for Li-Ion polymer battery application, *Electrochimica Acta.* 316 (2019) 283–291. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2019.05.143>.
- [6] M. Sun, Z. Xu, K. Liu, H. Yang, T. Yang, C. Jin, Z. Wang, Y. Jin, L. Chen, Construction of rice husk-derived SiO<sub>x</sub> nanoparticles encapsulated with graphene aerogel hybrid for high-performance lithium ion batteries, *Electrochimica Acta.* 422 (2022) 140572. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140572>.
- [7] P. Yu, W. Tang, F.-F. Wu, C. Zhang, H.-Y. Luo, H. Liu, Z.-G. Wang, Recent progress in plant-derived hard carbon anode materials for sodium-ion batteries: a review, *Rare Metals.* 39 (2020) 1019–1033. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01443-z>.
- [8] Y. Fang, D. Luan, X.W. (David) Lou, Recent Advances on Mixed Metal Sulfides for Advanced Sodium-Ion Batteries, *Advanced Materials.* 32 (2020) 2002976. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.202002976>.
- [9] Q. Wang, X. Zhu, Y. Liu, Y. Fang, X. Zhou, J. Bao, Rice husk-derived hard carbons as high-performance anode materials for sodium-ion batteries, *Carbon.* 127 (2018) 658–666. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.054>.
- [10] N.J. Azaki, A. Ahmad, N.H. Hassan, M.A.A. Mohd Abdah, M.S. Su'ait, N. Ataollahi, T.K. Lee, Poly(methyl methacrylate) Grafted Natural Rubber Binder for Anodes in Lithium-Ion Battery Applications, *ACS Applied Polymer Materials.* 5 (2023) 4953–4965. <https://doi.org/10.1021/acscpm.3c00532>.
- [11] L. Tang, B. Zhang, T. Peng, Z. He, C. Yan, J. Mao, K. Dai, X. Wu, J. Zheng, MoS<sub>2</sub>/SnS@C hollow hierarchical nanotubes as superior performance anode for sodium-ion batteries, *Nano Energy.* 90 (2021) 106568. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106568>.
- [12] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chemical Reviews.* 114 (2014) 11636–11682. <https://doi.org/10.1021/cr500192f>.
- [13] C. Karthikeyan, G.N. Suresh Babu, S. Maruthamuthu, N. Kalaiselvi, Exploration of biogenic nitrogen doped carbon microspheres derived from resorcinol-formaldehyde as anode for lithium and sodium ion batteries, *Journal of Colloid and Interface Science.* 554 (2019) 9–18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.084>.
- [14] W. Li, Z. Li, C. Zhang, W. Liu, C. Han, B. Yan, S. An, X. Qiu, Hard carbon derived from rice husk as anode material for high performance potassium-ion batteries, *Solid State Ionics.* 351 (2020) 115319. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115319>.
- [15] J. Martínez De Ilarduya, L. Otaegui, M. Galcerán, L. Acebo, D. Shanmukaraj, T. Rojo,

- M. Armand, Towards high energy density, low cost and safe Na-ion full-cell using P2–Na<sub>0.67</sub>[Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>]O<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub> sacrificial salt, *Electrochimica Acta*. 321 (2019) 134693. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134693>.
- [16] Y. Tang, X. Wang, J. Chen, X. Wang, D. Wang, Z. Mao, PVP-assisted synthesis of g–C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–derived N-doped graphene with tunable interplanar spacing as high-performance lithium/sodium ions battery anodes, *Carbon*. 174 (2021) 98–109. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.010>.
- [17] W. Chen, M. Wan, Q. Liu, X. Xiong, F. Yu, Y. Huang, Heteroatom-Doped Carbon Materials: Synthesis, Mechanism, and Application for Sodium-Ion Batteries, *Small Methods*. 3 (2019) 1800323. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/smt.201800323>.
- [18] R. Guo, C. Lv, W. Xu, J. Sun, Y. Zhu, X. Yang, J. Li, J. Sun, L. Zhang, D. Yang, Effect of Intrinsic Defects of Carbon Materials on the Sodium Storage Performance, *Advanced Energy Materials*. 10 (2020) 1903652. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201903652>.
- [19] L. Wang, C. Wang, N. Zhang, F. Li, F. Cheng, J. Chen, High Anode Performance of in Situ Formed Cu<sub>2</sub>Sb Nanoparticles Integrated on Cu Foil via Replacement Reaction for Sodium-Ion Batteries, *ACS Energy Letters*. 2 (2017) 256–262. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00649>.
- [20] X. Xu, Z. Dou, E. Gu, L. Si, X. Zhou, J. Bao, Uniformly-distributed Sb nanoparticles in ionic liquid-derived nitrogen-enriched carbon for highly reversible sodium storage, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 13411–13420. <https://doi.org/10.1039/C7TA03434B>.
- [21] L. Li, S. Peng, N. Bucher, H.-Y. Chen, N. Shen, A. Nagasubramanian, E. Eldho, S. Hartung, S. Ramakrishna, M. Srinivasan, Large-scale synthesis of highly uniform Fe<sub>1–x</sub>S nanostructures as a high-rate anode for sodium ion batteries, *Nano Energy*. 37 (2017) 81–89. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.012>.
- [22] Q. Zhao, Y. Lu, J. Chen, Advanced Organic Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*. 7 (2017) 1601792. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201601792>.
- [23] M. Zhang, Y. Li, F. Wu, Y. Bai, C. Wu, Boost sodium-ion batteries to commercialization: Strategies to enhance initial Coulombic efficiency of hard carbon anode, *Nano Energy*. 82 (2021) 105738. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105738>.
- [24] F.X.X.G.-M. Titirici, Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond, *Progress in Energy*. 2 (2020) 042002. [10.1088/2516-1083/aba5f5](https://doi.org/10.1088/2516-1083/aba5f5).
- [25] B. Qua, Capacitive deionization technology and its application in circulating cooling sewage treatment: current situation and development trend, *DESALINATION AND WATER TREATMENT*. 201 (2020) 63–74.
- [26] T. Kesavan, T. Partheeban, M. Vivekanantha, M. Kundu, G. Maduraiveeran, M. Sasidharan, Hierarchical nanoporous activated carbon as potential electrode materials for high performance electrochemical supercapacitor, *Microporous and Mesoporous Materials*. 274 (2019) 236–244. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.006>.
- [27] J.R. Rugarabamu, D. Zhao, S. Li, R. Diao, K. Song, Structure modeling of activated carbons used for simulating methane adsorption – A review, *Petroleum Research*. 8 (2023) 103–117. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2022.06.004>.
- [28] M. Thompson, Q. Xia, Z. Hu, X.S. Zhao, A review on biomass-derived hard carbon materials for sodium-ion batteries, *Mater. Adv.* 2 (2021) 5881–5905. <https://doi.org/10.1039/D1MA00315A>.
- [29] Y. Fujii, M. Maruyama, N.T. Cuong, S. Okada, Pentadiamond: A Hard Carbon

- Allotrope of a Pentagonal Network of  $\text{sp}^2$  and  $\text{sp}^3$  C Atoms, *Phys. Rev. Lett.* 125 (2020) 16001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.016001>.
- [30] T. Zhang, J. Mao, X. Liu, M. Xuan, K. Bi, X. Zhang, J. Hu, J. Fan, S. Chen, Pinecone biomass-derived hard carbon anodes for high-performance sodium-ion batteries, *RSC Adv.* 7 (2017) 41504–41511. <https://doi.org/10.1039/C7RA07231G>.
- [31] H. Liu, M. Jia, S. Yue, B. Cao, Q. Zhu, N. Sun, B. Xu, Creative utilization of natural nanocomposites: nitrogen-rich mesoporous carbon for a high-performance sodium ion battery, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 9572–9579. <https://doi.org/10.1039/C7TA01891F>.
- [32] N.A. Rahman, S.A. Hanifah, N.N. Mobarak, A. Ahmad, N.A. Ludin, F. Bella, M.S. Su'ait, Chitosan as a paradigm for biopolymer electrolytes in solid-state dye-sensitised solar cells, *Polymer.* 230 (2021) 124092. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124092>.
- [33] E.M. Lotfabad, J. Ding, K. Cui, A. Kohandehghan, W.P. Kalisvaart, M. Hazelton, D. Mitlin, High-Density Sodium and Lithium Ion Battery Anodes from Banana Peels, *ACS Nano.* 8 (2014) 7115–7129. <https://doi.org/10.1021/nn502045y>.
- [34] X. Dou, I. Hasa, M. Hekmatfar, T. Diemant, R.J. Behm, D. Buchholz, S. Passerini, Pectin, Hemicellulose, or Lignin? Impact of the Biowaste Source on the Performance of Hard Carbons for Sodium-Ion Batteries, *ChemSusChem.* 10 (2017) 2668–2676. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.201700628>.
- [35] A.P. Gupte, M. Basaglia, S. Casella, L. Favaro, Rice waste streams as a promising source of biofuels: feedstocks, biotechnologies and future perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 167 (2022) 112673. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112673>.
- [36] R. Rajan, Y. Zakaria, S. Shamsuddin, N.F. Nik Hassan, Robust synthesis of mono-dispersed spherical silica nanoparticle from rice husk for high definition latent fingerprint development, *Arabian Journal of Chemistry.* 13 (2020) 8119–8132. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.09.042>.
- [37] H. Cheng, Y. Sun, X. Wang, S. Zou, G. Ye, H. Huang, D. Ye, Hierarchical porous carbon fabricated from cellulose-degrading fungus modified rice husks: Ultrahigh surface area and impressive improvement in toluene adsorption, *Journal of Hazardous Materials.* 392 (2020) 122298. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122298>.
- [38] T.G. Chuah, A. Jumariah, I. Azni, S. Katayon, S.Y. Thomas Choong, Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview, *Desalination.* 175 (2005) 305–316. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.014>.
- [39] S. Sekar, A.T. Aqueel Ahmed, D.Y. Kim, S. Lee, One-Pot Synthesized Biomass C-Si Nanocomposites as an Anodic Material for High-Performance Sodium-Ion Battery, *Nanomaterials.* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10091728>.
- [40] N. Hossain, S. Nizamuddin, G. Griffin, P. Selvakannan, N.M. Mubarak, T.M.I. Mahlia, Synthesis and characterization of rice husk biochar via hydrothermal carbonization for wastewater treatment and biofuel production, *Scientific Reports.* 10 (2020) 18851. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75936-3>.
- [41] X. Dou, I. Hasa, D. Saurel, C. Vaalma, L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, S. Komaba, S. Passerini, Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry, *Materials Today.* 23 (2019) 87–104. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.12.040>.
- [42] G. Fey, Y.-D. Cho, C.-L. Chen, Y.-Y. Lin, P. Kumar, S.-H. Chan, Pyrolytic carbons from acid/base-treated rice husk as lithium-insertion anode materials, *Pure and Applied*

- Chemistry - PURE APPL CHEM. 82 (2010). <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-11-35>.
- [43] M.S. Yerdauletov, K. Nazarov, B. Mukhametuly, M.A. Yeleuov, C. Daulbayev, R. Abdulkarimova, A. Yskakov, F. Napolskiy, V. Krivchenko, Characterization of Activated Carbon from Rice Husk for Enhanced Energy Storage Devices, *Molecules*. 28 (2023). <https://doi.org/10.3390/molecules28155818>.
- [44] M.S. Ismail, N. Yusof, M. Zamri, M. Yusop, A. Ismail, J. Jaafar, F. Aziz, Z. Abdul Karim, Synthesis and characterization of graphene derived from rice husks, 2019. <https://doi.org/10.11113/mjfas.v15n4.1228>.
- [45] F. Ahmed, G. Almutairi, P.M.Z. Hasan, S. Rehman, S. Kumar, N.M. Shaalan, A. Aljaafari, A. Alshoaibi, B. AlOtaibi, K. Khan, Fabrication of a Biomass-Derived Activated Carbon-Based Anode for High-Performance Li-Ion Batteries., *Micromachines*. 14 (2023). <https://doi.org/10.3390/mi14010192>.
- [46] T.J. Dines, D. Tither, A. Dehbi, A. Matthews, Raman spectra of hard carbon films and hard carbon films containing secondary elements, *Carbon*. 29 (1991) 225–231. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90073-R](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90073-R).
- [47] N. Santos, S. Mariano, M. Ueda, Carbon films deposition as protective coating of titanium alloy tube using PIII&D system, *Surface and Coatings Technology*. 375 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.083>.
- [48] C. Bommier, W. Luo, W.-Y. Gao, A. Greaney, S. Ma, X. Ji, Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements, *Carbon*. 76 (2014) 165–174. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.064>.
- [49] S. Musso, M. Giorcelli, M. Pavese, S. Bianco, M. Rovere, A. Tagliaferro, Improving macroscopic physical and mechanical properties of thick layers of aligned multiwall carbon nanotubes by annealing treatment, *Diamond and Related Materials*. 17 (2008) 542–547. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.10.034>.
- [50] Z. Ghasemi, H. Younesi, Preparation and Characterization of Nanozeolite NaA from Rice Husk at Room Temperature Without Organic Additives, *Journal of Nanomaterials*. 2011 (2011). <https://doi.org/10.1155/2011/858961>.
- [51] G. Ogwang, P.W. Olupot, H. Kasedde, E. Menya, H. Storz, Y. Kiros, Experimental evaluation of rice husk ash for applications in geopolymers mortars, *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 6 (2021) 160–167. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.02.008>.
- [52] G. Ban, S. Song, H. Lee, H.T. Kim, Effect of Acidity Levels and Feed Rate on the Porosity of Aerogel Extracted from Rice Husk under Ambient Pressure, *Nanomaterials*. 9 (2019) 300. <https://doi.org/10.3390/nano9020300>.
- [53] C. Yun, Y. Park, C. Park, Effects of Pre-carbonization on Porosity Development of Activated Carbons from Rice Straw, *Carbon*. 39 (2001) 559–567. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00163-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00163-9).
- [54] E. Khoshnood Motlagh, S. Sharifian, N. Asasian-Kolur, Alkaline activating agents for activation of rice husk biochar and simultaneous bio-silica extraction, *Bioresource Technology Reports*. 16 (2021) 100853. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100853>.
- [55] E. Scapin, G. Maciel, A. Polidoro, E. Lazzari, E. V Benvenutti, T. Falcade, R. Jacques, Activated Carbon from Rice Husk Biochar with High Surface Area, *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 11 (2021) 10265–10277. <https://doi.org/10.33263/BRIAC113.1026510277>.
- [56] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.W. Salzberg, Adsorption Surface Area and Porosity, *Journal of The Electrochemical Society*. 114 (1967) 279Ca. <https://doi.org/10.1149/1.2426447>.