

PENUMBUHAN CARBON NANOTUBE DENGAN TEKNIK MILLING MENGGUNAKAN Fe SEBAGAI KATALIS PENUMBUH

Yunasfi, Salim Mustofa dan Muflikhah

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspipstek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

e-mail: yunasfi@gmail.com

Diterima: 21 Mei 2012

Diperbaiki: 9 Agustus 2012

Disetujui: 11 September 2012

ABSTRAK

PENUMBUHAN CARBON NANOTUBE DENGAN TEKNIK MILLING MENGGUNAKAN Fe SEBAGAI KATALIS PENUMBUH. Telah dilakukan penumbuhan *Carbon Nanotube (CNT)* dengan teknik *milling* menggunakan partikel Fe sebagai katalis penumbuh. Campuran serbuk Fe-C berukuran nano dibuat dari campuran serbuk grafit dan Fe dalam berbagai variasi persen berat Fe (1 % berat hingga 5 % berat), lalu diproses *milling* memakai teknik *High Energy Milling (HEM)* selama 50 jam. Hasil analisis pola difraksi sinar-X menunjukkan hadirnya puncak-puncak karbon C(002), C(004) dan C(110) dan puncak Fe(101) dan Fe(200), Puncak karbon menurun intensitasnya dan cenderung amorf dengan meningkatnya %berat Fe, sedangkan puncak Fe makin menajam. Hasil pengamatan struktur mikro dengan *TEM* memperlihatkan adanya penumbuhan awal *CNT* dengan dimensi yang dipengaruhi %Fe. Pada kandungan 2 %berat Fe terbentuk struktur *CNT* dengan ukuran lebih panjang dibanding pada kandungan berat Fe lainnya. Pembentukan *CNT* ini juga teridentifikasi dari spektrum Raman yang memperlihatkan hadirnya puncak *G-band* pada 1590 cm^{-1} dan puncak *D-band* pada 1310 cm^{-1} dengan intensitas I_D yang lebih tinggi dibanding I_G serta tak hadirnya puncak *RBM-band* pada bilangan gelombang rendah. Kondisi ini merupakan jenis spektrum untuk bahan dengan struktur *Multi Wall Carbon Nanotube (MWCNT)*. Rasio I_D/I_G tertinggi pada 2 %berat Fe mendukung hasil analisis dimensi *CNT* dari pengamatan *Transmission Electron Microscope (TEM)*. Secara umum dari data-data yang diperoleh pada penelitian ini dapat ditunjukkan bahwa Fe dapat berfungsi sebagai katalis dalam penumbuhan *CNT*.

Kata kunci: Grafit, *CNT*, Teknik *milling*, Katalis penumbuh Fe

ABSTRACT

GROWTH OF CARBON NANOTUBES WITH MILLING TECHNIQUE USING Fe AS A CATALYST. Growing of carbon nanotubes (CNT) with a milling technique using particles Fe as grower catalyst has been done. Fe-C nano-sized powder mixture are prepared from a mixture of micron-sized graphite and Fe powders in a variety of weight percent Fe (1% to 5% by weight Fe), and then milled for 50 hours using a High Energy Milling (HEM) facility. X-ray diffraction pattern shows the presence of C (002), C (004) and C (110) peaks and Fe peaks of (101) and (200). Carbon peaks decrease in intensity with increasing wt % Fe and tend to becoming amorphous, while Fe peaks sharply increasing. Microstructure observation by TEM showed an initial growth of CNTs with dimensions affected by Fe content. The sample, containing 2% Fe, formed CNT structure better than other samples. CNT formation was also confirmed from the Raman spectrum showing the presence of the G-band at 1590 cm^{-1} and D-band peak at 1310 cm^{-1} with and D-band intensity, I_D higher than I_G and absence of RBM-band peak at low wave numbers. This condition is a typical spectrum for a material having a Multi Wall Carbon Nanotube (MWCNT) structure. The highest ratio of I_D/I_G for 2% Fe sample support the analysis of CNT-dimension from Transmission Electron Microscope (TEM) observation. In general, the data obtained in this study showed that Fe can serve as a catalyst for CNT growth.

Keywords: Graphite, CNT, Milling technique, Precursor Fe

PENDAHULUAN

Carbon Nanotube (CNT) adalah lembaran kristal grafit yang tergulung menjadi bentuk silinder yang mulus. Sejak ditemukannya *CNT* oleh Iijima pada

tahun 1991, telah menjadi perhatian yang menarik bagi peneliti di seluruh dunia karena sifat kimia, elektronik, termal dan mekanik, optik, listrik dan termalnya yang luar

biasa [1-3]. Telah banyak aplikasi yang menunjukkan bahan ini memiliki sifat yang luar biasa. Namun, keberhasilan dalam setiap aplikasi sangat tergantung pada kemampuan mensintesis *CNT* dengan dimensi yang terkontrol, yaitu panjang, diameter, dan kiralitasnya. Pengembangan metode produksi untuk sintesis *CNT* dengan kualitas yang bagus membutuhkan pemahaman yang rinci tentang mekanisme pembentukan *CNT* [4].

Pemahaman tentang mekanisme pembentukan sangat penting untuk mengontrol proses pertumbuhan dan untuk mengoptimalkan produksi *nanotube* yang berkualitas tinggi. Perubahan kristalinitas grafit selama proses *milling* telah dilakukan pengujiannya beberapa kali oleh peneliti sebelumnya [5] dan disimpulkan bahwa grafit melewati fase nanokristalin sebelum mengalami amorfisasi.

Sejak penemuan *CNT* tersebut, berbagai metode telah dikembangkan untuk mendapatkannya dan salah satunya adalah teknik *milling* secara mekanik. Teknik *milling* merupakan salah satu teknik sederhana dan efektif untuk menumbuhkan kristal padat tanpa melalui fasa vaporasi atau perlakuan reaksi kimia seperti yang biasa diperlukan dalam proses sintesis umum lainnya [6]. Y. CHEN dan kawan-kawan telah menemukan bahwa bahan grafit setelah diproses *milling* dengan teknik *HEM* akan mengalami pembesaran pada luas permukaan sehingga terbentuk karbon nanopori dan pembentukan *Carbon Nanotube (CNT)* pada saat *anilling* [7,8]. Pada penelitian terdahulu [9,10] telah dilaporkan bahwa serbuk grafit yang diproses dengan teknik *High Energy Milling (HEM)* memiliki ukuran lebih kecil seiring dengan semakin lamanya proses *milling*, sampai ke ukuran nanometer dan berarti bahwa karbon struktur nano telah terbentuk melalui proses *milling* dengan teknik (*HEM*).

Pada proses *milling*, terjadi saling bertumbukan antara bola-bola *milling* dengan serbuk (*metrial*) sehingga serbuk tersebut dihancurkan dan pecah menjadi fragmen-fragmen, dan kemudian mengarah ke terjadinya penggabungan (*cold welding/cold pooling*). Mekanisme tahapan pada proses *mechanical alloy* secara umumnya tersusun atas 4 (empat) tahapan. Pertama adalah proses perataan yang diikuti oleh proses penggabungan, kedua adalah pembentukan serbuk dengan arah yang sama, ketiga adalah penyatuan orientasi acak, dan keempat adalah terbentuknya keadaan yang stabil (*steady state*) [11]. Pada penelitian ini dicoba mengamati penumbuhan *CNT* dengan teknik *milling* yang menggunakan Fe sebagai katalis penumbuh. Diharapkan dari hasil penelitian ini dapat memberikan informasi dalam pemanfaatan teknik *milling* untuk menghasilkan *CNT*.

METODE PERCOBAAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk grafit (karbon, C) buatan *Merck*, yang memiliki tingkat kemurnian 99,5 % dengan ukuran 10 μm , dan

serbuk besi (Fe) produk *Aldrich* yang memiliki tingkat kemurnian 99,9% dengan ukuran partikel serbuk bervariasi 10 μm hingga 50 μm . Serbuk Fe dan C ditimbang dalam satuan persen berat dengan komposisi sebagai berikut: Fe(1%)-C(99%); Fe(2%)-C(98%); Fe(3%)-C(97%); Fe(4%)-C(96%); dan Fe(5%)-C(95%). Berat total masing-masing campuran serbuk adalah 20 gram. Campuran serbuk ini diproses *milling* selama 50 jam dengan teknik *High Energy Milling (HEM)*, merek *SPEX CertiPrep 8000M Mixer/Mill* yang terpasang di Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN), PTBIN-BATAN dengan perbandingan berat bola : berat sampel adalah sekitar 1,8 : 1. Untuk menghindari kerusakan pada alat *milling* akibat naiknya suhu motor yang terlalu tinggi, maka untuk setiap siklus proses *milling* selama 90 menit, proses dihentikan sekitar 30 menit untuk tujuan pendinginan motor. Dalam proses *milling* ini *vial* serta bola yang digunakan terbuat dari bahan *stainless steel*.

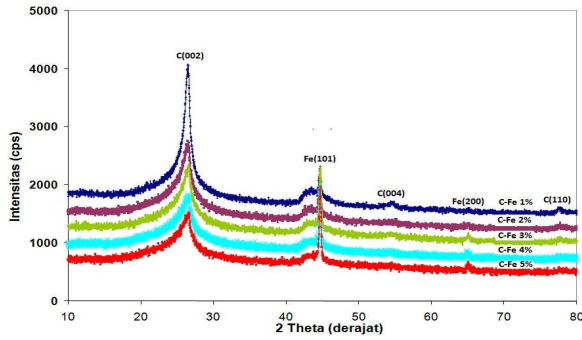
Campuran serbuk grafit hasil proses *miling* ini masing-masing diidentifikasi dengan *XRD* merek Shimadzu - Japan yang terpasang di Universitas Islam Negeri (UIN) Syarif Hidayatullah, Jakarta. Selanjutnya dilakukan pengamatan strukturmikro dengan metoda *Transmission Electron Microscope (TEM)* merek JEOL, yang dilakukan di Universitas Gajah Mada, Yogyakarta, serta pengamatan tingkat deformasi ikatan dilakukan dengan *Raman Scattering* merek Brucker, yang dilakukan di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN, Kawasan Puspipetek, Serpong, Tangerang Selatan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Campuran serbuk grafit dan Fe dengan variasi kadungan Fe (1-5 % berat) dalam jumlah yang sama (20 gram) telah diproses *milling* menggunakan teknik *High Energy Milling (HEM)* pada suhu ruang selama 50 jam. Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya [9,10], bahwa proses *milling* yang dilakukan terhadap serbuk selama 50 jam menghasilkan partikel grafit berukuran sekitar 200 nm. Hasil identifikasi campuran serbuk grafit dan Fe hasil *milling* dengan difraksi sinar-X, ditunjukkan pada Gambar 1. Pada gambar tersebut terlihat bahwa intensitas puncak difraksi yang muncul hanya puncak difraksi untuk atom karbon yaitu C(002), C(004) dan C(110) serta Fe(101) dan Fe(200).

Hal ini menunjukkan bahwa struktur grafit masih didominasi oleh fasa heksagonal. Ini berarti bahwa proses *milling* tidak merubah struktur grafit. Teridentifikasinya bentuk *asymmetric* puncak (002) kemungkinan adalah disebabkan karena keberadaan dari fasa karbon amorf. Dari pola *XRD*, intensitas puncak karakteristik C(002) mengalami penurunan dengan penambahan serbuk Fe, tetapi tidak sepenuhnya menghilang dengan peningkatan kandungan Fe dalam proses *milling*. Ini berarti bahwa struktur heksagonal grafit tetap

Penumbuhan Carbon Nanotube dengan Teknik Milling Menggunakan Fe Sebagai Penumbuh (Yunasfi)

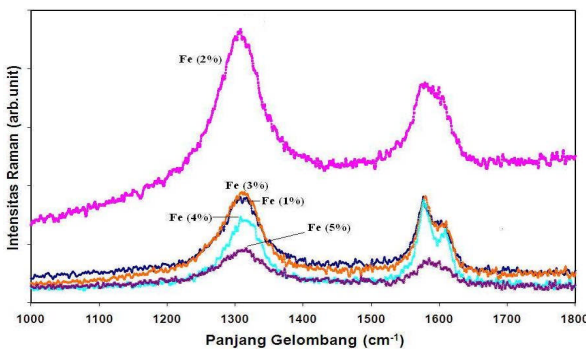


Gambar 1. Pola XRD untuk karbon nanostruktur dengan variasi kandungan Fe sebagai katalis penumbuh (1-5 %) hasil *milling* selama 50 jam.

stabil selama proses *milling*. Luasan puncak C(002) menunjukkan bahwa jarak antar lapisan grafit meningkat selama proses *milling*, dan terjadi proses amorfisasi, seperti yang dilaporkan oleh peneliti lain [12]. Proses *milling* menyebabkan ukuran partikel menjadi kecil akibat benturan antara bola-bola *milling* dan partikel.

Untuk mengetahui lebih rinci perubahan fasa pada campuran serbuk grafit dan Fe akibat proses *milling* dengan teknik *HEM* ini, maka selanjutnya dilakukan analisis dengan metode Raman spektroskopi. Alat karakterisasi yang dibutuhkan dalam riset dan aplikasi karbon material baik dalam skala laboratorium maupun skala produksi adalah suatu alat yang dapat menganalisa secara tidak merusak, cepat, dengan resolusi tinggi dan dapat memberikan informasi maksimum mengenai struktur dan sifat elektronik. Raman spektroskopi merupakan alat karakterisasi yang menyediakan kebutuhan tersebut. Spektra utama Raman untuk karbon disebut puncak G (*graphite band*) dan D (*disorder band*) yang terdapat pada 1580 cm^{-1} dan 1360 cm^{-1} untuk eksitasi visibel [13]. Raman spektroskopi sesuai untuk mengetahui struktur mikroskopik dari berbagai bentuk karbon yang berbeda [14].

Pengukuran Raman dilakukan dengan memakai Raman spektrometer Tensor dengan CCD detektor, laser panjang gelombang 785 nm dan pengukuran dilakukan pada temperatur ruang. Hasil pengukuran Raman



Gambar 2. Spektrum Raman untuk karbon *nanotube* dengan variasi kandungan Fe sebagai katalis penumbuh (1 %berat hingga 5 %berat) hasil *milling* selama 50 jam.

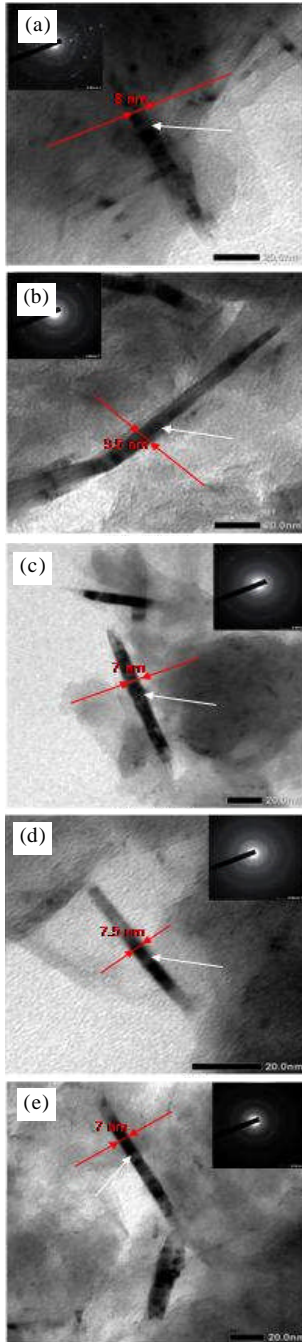
terhadap sampel grafit dengan variasi penambahan katalis penumbuh Fe diperlihatkan pada Gambar 2.

Dari hasil pengukuran Raman menunjukkan bahwa penambahan Fe berpengaruh terhadap perbandingan intensitas D band dan G band. Pada penambahan Fe 2% diperlihatkan perbedaan intensitas yang signifikan dibandingkan dengan prosen berat yang lain, selain itu intensitas D band pada 1310 cm^{-1} meningkat terhadap G band pada 590 cm^{-1} . G band menunjukkan struktur kristal grafit berstruktur sp^2 , sedangkan peningkatan intensitas D band menunjukkan peningkatan ketidakteraturan struktur karbon [14]. Rasio intensitas D band (I_D) dan G band (I_G) menunjukkan perbedaan sifat material karbon. Pada hasil spektra Raman, rasio I_D/I_G tidak berbeda signifikan pada Fe 1%, 3%, 4% maupun 5%. Sedangkan pada Fe 2% rasio I_D/I_G relatif lebih tinggi, yang menunjukkan adanya karakteristik struktur karbon lain, dimana pada spektrum Raman Fe2% identik dengan spektrum raman CNT [15]. Intensitas D band tertinggi ditunjukkan pada Fe 2%, dan hal ini sebagai indikasi bahwa pada kondisi Fe 2% lebih berstruktur mirip grafit (*graphitic-like material*) dibanding kondisi lainnya, dan diprediksi bagus untuk menumbuhkan CNT.

Selanjutnya dilakukan pengamatan dengan metode *Transmission Electron Microscopy (TEM)*. Hasil analisis dengan *TEM* ditunjukkan pada Gambar 3. Pada Gambar 3 terlihat bahwa campuran serbuk grafit dan Fe hasil *milling* selama 50 jam telah didapatkan serat-serat pipih panjang berukuran diameter 7 nm hingga 9,5 nm dan panjang 50 nm hingga 200 nm. Dari karakterisasi *TEM* ini juga terlihat dengan jelas bahwa ukuran partikel karbon (bagian yang berbentuk segi empat berwarna hitam keabu-abuan) telah mencapai skala nano dari yang awalnya berukuran $10\text{ }\mu\text{m}$. Artinya proses *milling* telah berhasil dilakukan untuk mendapatkan nanostruktur karbon. Dari pengamatan *TEM* ini dapat diketahui pula bahwa selama proses *milling* telah terjadi penghancuran terhadap serbuk grafit, yang ditandai adanya serat pipih panjang dan semakin berkumpulnya partikel-partikel berukuran nano dikarenakan grafit memiliki sifat elastisitas (*ductility*) dan efek pelumasan sendiri (*self-lubricating effect*) sehingga serbuk grafit tersebut mampu dihancurkan dan dileburkan sampai halus ke ukuran skala nano dengan teknik *HEM*.

Citra *TEM* pada Gambar 3 menunjukkan serat pipih panjang yang berisi partikel besi (panah putih). Ukuran serat pipih panjang ini berbeda-beda bergantung kepada kandungan Fe dalam serbuk grafit. Ukuran serat pipih yang paling panjang diameter serat pipih ditemukan pada kandungan Fe 2% yaitu panjang sekitar 200 nm dan diameter 9,5 nm. Sedangkan untuk kandungan Fe lainnya menunjukkan ukuran serat pipih lebih pendek dan diameter yang lebih kecil pula.

Hal ini dapat disimpulkan bahwa kandungan Fe yang paling optimal adalah 2 % sehingga membentuk serat pipih yang paling panjang dengan diameter yang



Gambar 3. Citra TEM untuk karbon nanostruktur dengan variasi kandungan Fe sebagai katalis penumbuh (1-5 %) hasil *milling* selama 50 jam (a). Fe-C 1% (b). Fe-C 2% (c). Fe-C 3% (d). Fe-C 4% dan (e). Fe-C 5%

lebih besar. Serat pipih panjang ini menunjukkan terbentuknya CNT selama proses *milling* [1].

KESIMPULAN

Telah diperoleh data tentang penumbuhan *Carbon Nanotube* dengan teknik *milling* memakai partikel Fe sebagai katalis penumbuh. Hasil *X-Ray Diffractometer (XRD)* menunjukkan puncak difraksi C(002), C(004) dan C(110), yang menunjukkan struktur grafit didominasi oleh fasa heksagonal. Hasil analisa

Raman menunjukkan tidak ada beda signifikan untuk rasio I_D/I_G pada Fe 1%, 3%, 4% dan 5%. Pada Fe 2% diperlihatkan intensitas D band tertinggi, sebagai indikasi bahwa pada kondisi Fe 2% lebih berstruktur mirip grafit (*graphitic-like material*) dibanding kondisi lainnya. Dari *Transmission Electron Microscope (TEM)* diobservasi adanya serat pipih panjang berukuran diameter 7nm hingga 9,5 nm dan panjang 50 nm hingga 200 nm, yang berisi partikel besi.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih yang sebesar-besarnya disampaikan kepada Tria Madesa yang telah membantu dalam preparasi sampel dan teman-teman di kelompok Sensor Nano Komposit, BKAN-PTBIN, BATAN yang telah memberikan saran dan masukan dalam pelaksanaan penelitian ini. Ucapan terimakasih juga kami sampaikan kepada Saeful Yusuf sebagai kepala Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN-PTBIN)-BATAN yang telah memberikan kesempatan dan kepercayaan untuk melaksanakan penelitian ini yang dibiayai dari dana Riset Insentif PKPP tahun anggaran 2012.

DAFTAR ACUAN

- [1]. O. GELUR, E. EVIN, *Optoelektronik and Advanced Materials-Rapid Communications*, **6** (1-2) (2012) 183-187
- [2]. Y. S. PARK, E. C. CHOI, B. HONG, *Applied Surface Science*, **255** (2009) 6018
- [3]. S. REICH, C. THOMSEN, and J. MAULTZSCH, *Carbon Nanotubes, Basic Concepts and Physical Properties*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2004)
- [4]. A. G. NASIBULIN, P. V. PIKHITSA, P. QUEIPO, M. CHOI, DAN E. I. KAUPPINEN, *Phys. Stat. Sol. B*, **243** (13) (2006) 3095-3100
- [5]. Y. CHEN, *Solid-State Formation of Carbon Nanotubes*, In: L. DAI, Editor, *Carbon Nanotechnology*, UK, Elsevier (2006) 53-58
- [6]. Z. P. HUANG, D. Z. WANG, J. G. WEN, M. SENNETT, H. GIBSON, Z. F. REN, *Appl. Phys. A*, **74** (2002) 384-391
- [7]. Y. CHEN, J. F. GERALD, L. T. CHADDERTON, L. CLAFFRON, *Materials Science Forum*, **312-314** (1999) 375-380
- [8]. Y. CHEN, J. F. GERALD, L. T. CHADDERTON, L. CLAFFRON, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (10) (1999) 2782-2784
- [9]. SALIM MUSTOFA dan YUNASFI, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **10** (3) (2009) 288-291
- [10]. YUNASFI dan SALIM MUSTOFA, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **10** (2) (2009) 194-198
- [11]. J.R. HARRIS, J.A.D WATTIS, J.V. WOOD, *Acta Materialia*, **49** (19) (2001) 1991-4003
- [12]. J. L. LI, L. J. WANG, G. Z. BAI, W. JIANG, *Scripta Mat.*, **54** (2006) 93-97

- [13]. A. C. FERRARI, *Solid State Communications*, **143** (2007) 47-57
- [14]. Y. RAITSES, C.H. SKINNER, F. JIANG AND T.S. DUFFY, *Raman Spectroscopy of Carbon Dust Samples from NSTX*, Princeton Plasma Physics Laboratory Report, (2008)
- [15]. E.F. ANTUNES, A.O. LOBO, E.J. CORAT, V.J. TRAVA-AIROLDI, A.A. MARTIN, C. VERRI'SSIMO, *Carbon*, **44** (2006) 2202-2211