



PENGARUH SUHU ANNEALING TERHADAP STRUKTUR BESI-CARBON NANOTUBE

Safei Purnama, Muflikhah dan Setyo Purwanto

Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan
Email: purnama@batan.go.id

Diterima: 23 Mei 2016

Diperbaiki: 1 Juli 2016

Disetujui: 21 Juli 2016

ABSTRAK

PENGARUH SUHU ANNEALING TERHADAP STRUKTUR BESI-CARBON NANOTUBE. Telah dilakukan pengisian karbon *nanotube* dengan besi menggunakan metode *ex-situ*. Besi dari senyawa garam $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ digunakan sebagai pengisi tabung *Multy Walled Carbon Nanotubes (MCWNT)* dengan proses kimia basah. Pada akhir proses sintesis dilakukan variasi suhu pemanasan pada 450 °C dan 593 °C dengan tujuan untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap struktur Fe-MWCNT sehingga diperoleh suhu *annealing* yang optimum. Hasil analisis pola difraksi Sinar-X menunjukkan bahwa partikel besi yang masuk ke dalam MWCNT adalah $\pm \text{-Fe}_2\text{O}_3$. Karakterisasi terhadap morfologi sampel menggunakan *Transmission Electron Microscope (TEM)* menunjukkan partikel besi mengisi tabung MWCNT. Spektroskopi Raman juga digunakan untuk menginvestigasi sifat vibrasi dan elektrik dari sampel Fe-MWCNT. Hasil analisis *X-Ray Diffractometry (XRD)*, TEM dan Raman juga menunjukkan bahwa suhu *annealing* sintesis Fe-MWCNT optimum pada 450 °C, sedangkan pada suhu 593 °C terjadi kerusakan struktur. Hasil eksperimen ini menunjukkan bahwa suhu pemanasan pada tahap akhir sintesis sangat mempengaruhi struktur dan sifat dari karbon *nanotube* terisi besi yang dihasilkan.

Kata kunci: Karbon *nanotube*, Besi-karbon *nanotube*, Suhu pemanasan, Sifat magnet

ABSTRACT

THE EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON IRON-CARBON NANOTUBE STRUCTURE. An *ex-situ* methods to produce iron-filled carbon nanotube has been done. Iron from molten salt has been inserted into *multy-walled carbon nanotubes (MWCNT)* cavity with wet chemistry process. Annealing process has been conducted in air at temperatures 450 °C and 593 °C. Data obtained from X-ray diffraction showed that iron particle which was filled into MWCNT hollow was $\pm \text{-Fe}_2\text{O}_3$. Morphology characterization carried out using *Transmission Electron Microscope (TEM)* showed the iron particles filled the hollow of nanotube. Raman spectroscopy analysis was using to investigate electronic and vibronic properties of Fe-MWCNT. Data analysis from XRD, TEM, and Raman showed that annealing temperature synthesis of Fe-MWCNT optimum at 450 °C, whereas at temperature 593 °C the structure damaged. These experimental results have showed that annealing temperature at the last step of synthesis affected the structure and properties of the iron-filled carbon nanotube products.

Keywords: Carbon nanotube, Iron-filled, Annealing temperature, Magnetic properties

PENDAHULUAN

Penelitian tentang nanomaterial dan nanoteknologi sangat menarik pada dekade terakhir ini. Berbagai penelitian berusaha untuk menciptakan teknologi baru untuk mendapatkan sifat fisis yang lebih baik dari suatu sampel, mulai dari preparasi sampel maupun proses pembuatan. Material berbasis karbon seperti *fullerens* dan material lain dengan struktur grafit

menarik untuk diteliti dikarenakan aplikasinya yang luas. Hal ini dikarenakan mereka memiliki sifat elektronik, mekanik, dan kimia [1,2]. Hal ini terlihat secara signifikan pada penggunaan *carbon nanotube* untuk penelitian. *Carbon Nanotubes (CNT)* adalah salah satu material berbasis karbon yang berbentuk gulungan lembaran grafen dengan panjang beberapa μm dan diameter dalam

skala nanometer, sedangkan ujungnya ada yang terbuka dan ada yang ditutup dengan *fullerens* [3].

Carbon nanotubes banyak digunakan oleh para peneliti sebagai *building block* untuk nanoelektronik, nanomekanik, nanokomposit dikarenakan keunikan-keunikannya seperti struktur, sifat elektrik, kimia, dan magnetik [4]. Sejak pertama kali ditemukan oleh Iijima, penelitian mengenai *CNT* dilakukan secara meluas diantaranya pengisian tabung *CNT*. Ujung *CNT* dapat dibuka, diisi dan kemudian ditutup lagi dengan bahan kimia atau dengan metode mekanis tanpa kehilangan stabilitasnya. *CNT* dapat diisi dengan biomolekul, logam, garam, bahan organik, dll, dalam bentuk padat, cair atau uap [5]. *CNT* memiliki dinding yang kuat yang dapat melindungi bahan pengisi dari oksidasi, dari efek lingkungan, serta bahan isian tidak saling merusak satu sama lain [6].

Di bidang nanomagnetik, material pengisian *CNT* dilakukan dengan memasukkan logam feromagnetik seperti Fe, Ni, dan Co. Penelitian ini menjanjikan karena perpaduan antara *CNT* dan material isi (*filler*) feromagnetik menghasilkan nilai magnetoresistan yang tinggi [7]. Penelitian mengenai pengisian *CNT* dengan material magnetik banyak dilakukan karena memiliki aplikasi yang luas seperti devais penyimpanan, sensor, biomedik dan devais mikrofluidik [8-10].

Ada banyak cara untuk memasukkan bahan magnetik ke dalam *CNT*. Pengisian dapat dilakukan selama proses sintesis *CNT* (*in situ*) dan paska sintesis dengan membuka ujung tabung *CNT* kemudian diisi material *filler* (*ex situ*) [11]. Metode proses pengisian yang dipilih mengacu pada diameter dalam *CNT* dan sifat fisis material *filler* (viskositas, kelarutan, titik lebur, titik didih, suhu dekomposisi, tegangan permukaan) [12]. Pengisian *CNT* saat proses sintesis memiliki keuntungan diantaranya integritas material *filler* tetap utuh serta terlindungi dari suasana paska sintesis. Akan tetapi cara ini terbatas untuk material yang dapat digunakan sebagai katalis penumbuhan *CNT* (*filling*) mempunyai kelebihan dapat menggunakan seperti Fe, Co dan Ni [12].

Sedangkan pengisian setelah sintesis (*post synthesis* berbagai macam material *filler*, akan tetapi biasanya melalui beberapa proses. Prosedur pengisian paska sintesis dapat diklasifikasikan menjadi dua yakni metode kimia basah dan metode fisika yang memanfaatkan gaya dorong kapilaritas menggunakan bahan garam (*molten salt*) [1].

Pada penelitian ini dilakukan sintesis dan karakterisasi pengisian Fe ke dalam *MWCNT* menggunakan metode kimia basah. Material garam seperti FeCl_3 digunakan sebagai sumber Fe untuk material *filler*. Penelitian difokuskan pada variasi suhu *annealing* pada tahap terakhir proses. Dalam makalah ini akan dibahas mengenai efek parameter suhu *annealing* terhadap struktur dan sifat dari produk sintesis. Karakterisasi dilakukan menggunakan

X-Ray Diffractometer (XRD), *Transmission Electron Microscope (TEM)*, dan Raman Spektrometer.

METODE PERCOBAAN

Material *CNT* yang digunakan adalah *Multy-Walled Carbon Nanotube (MWCNT)* dengan ujung terbuka hasil proses *catalytic chemical vapour deposition (CCVD)* dibeli dari Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. USA. *MWCNT* dengan impuritas 95%, diameter dalam 5-10 nm dan panjang 10-30 μm , diambil sebanyak 1 gram, kemudian ditambahkan 100 mL *aquadest* selanjutnya disonikasi selama 20 menit. Larutan *MWCNT* ditransfer ke dalam gelas beaker berisi larutan lewat jenuh besi (III) khlorida (FeCl_3) (dibuat dari 50 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam 100 mL *aquadest*). Campuran larutan ini kemudian distirer selama 10 jam pada suhu ruang.

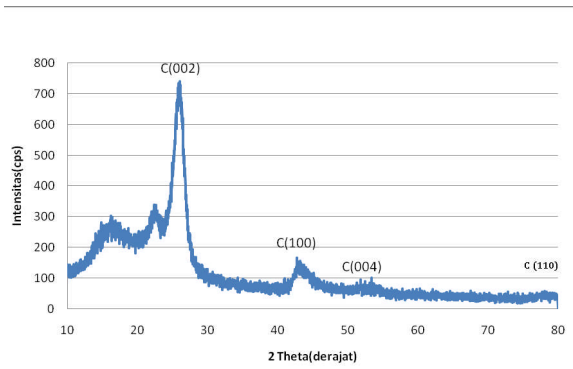
Tahap selanjutnya adalah pencucian secara cepat menggunakan HCl -terkonsentrasi lalu dilanjutkan dengan multisentrifugasi. Pencucian cepat bertujuan untuk menghilangkan FeCl_3 yang tidak masuk ke dalam *nanotube*. Multi-sentrifugasi menggunakan *aquadest* dilakukan dengan cara membuang dan mengganti *aquadest* yang baru setiap siklus dengan tujuan memisahkan *MWCNT* dari larutan [11]. Tahap terakhir adalah pemanasan/*diannealing* dengan variasi suhu yaitu pada 450 °C dan 593 °C di udara terbuka selama 1 jam untuk mengurai FeCl_3 menjadi Fe dan gas klor [1].

Analisis komposisi dan struktur sampel diinvestigasi menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)* dan Raman Spektroskopi di BKAN-PTBIN-BATAN. Analisis morfologi dilakukan dengan *Transmission Electron Microscope (TEM)* di laboratorium *TEM*- Universitas Gajah Mada.

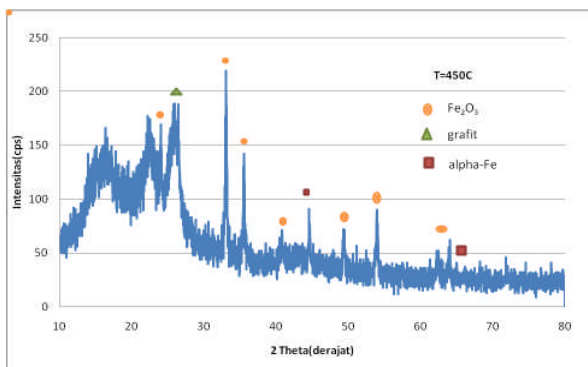
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis pengisian Fe ke dalam *MWCNT* memiliki beberapa parameter yang harus diperhatikan diantaranya kemurnian, diameter dalam, pembukaan ujung *MWCNT*, efek kapilaritas, daya penggerak (*driving force*) dan *annealing*. Analisis struktur terhadap *MWCNT* awal (sebelum perlakuan), Fe-*MWCNT* yang *diannealing* pada suhu 450 °C, dan Fe-*MWCNT* yang *diannealing* pada suhu 593 °C dijelaskan sebagai berikut. Pola difraksi analisis *XRD* terhadap *MWCNT* awal ditampilkan pada Gambar 1. Puncak difraksi pada 26,5°; 42,4°; 54,7°; 77° menunjukkan difraksi *MWCNT* dengan struktur grafit heksagonal (002), (100), (004) dan (110).

Gambar 2 menampilkan pola difraksi *MWCNT* yang telah diisi Fe yang *diannealing* pada suhu 450 °C. Puncak-puncak difraksi menunjukkan adanya struktur *MWCNT* awal, besi karbida, dan $\alpha\text{-Fe}$. Hal ini mengindikasikan bahwa proses *annealing* pada suhu 450 °C tidak merusak struktur *MWCNT*. Dari data *XRD* dapat diamati bahwa *MWCNT* terisi besi feromagnetik.

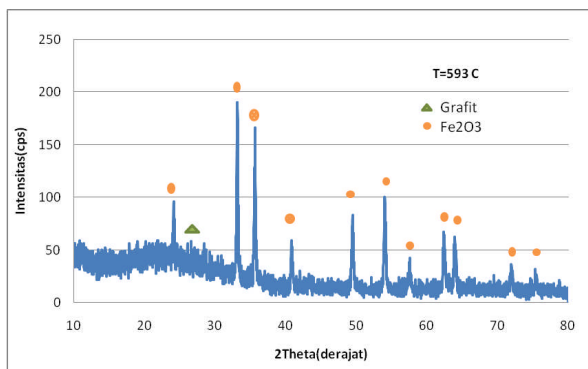


Gambar 1. Pola XRD dari MWCNT sebelum perlakuan.

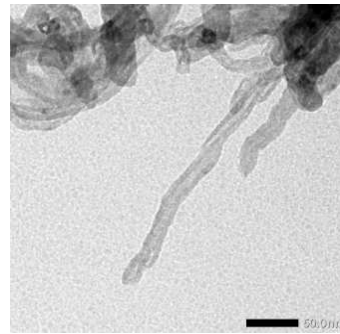


Gambar 2. Pola difraksi XRD Fe-MWCNT diannealing pada suhu 450 °C.

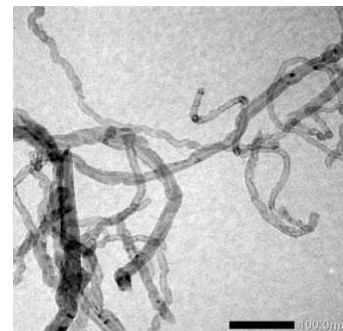
Tampak adanya puncak α -Fe₂O₃ yang berasal dari oksidasi Fe yang tidak masuk ke dalam *nanotube*. Sedangkan pola XRD pada Gambar 3 menunjukkan adanya kerusakan struktur MWCNT yang disebabkan proses *annealing* pada suhu 593°C. Terjadi perubahan morfologi permukaan pada struktur dinding MWCNT akibat proses *annealing*. Juga terjadi oksidasi pada besi sehingga terjadi Fe₂O₃. Meskipun pada proses sintesis *carbon nanotube* dilakukan pada suhu yang lebih tinggi, akan tetapi dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa untuk proses *annealing* di udara terbuka suhu tidak dianjurkan lebih dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa untuk proses *annealing* di udara terbuka suhu tidak dianjurkan lebih dari 500°C [10].



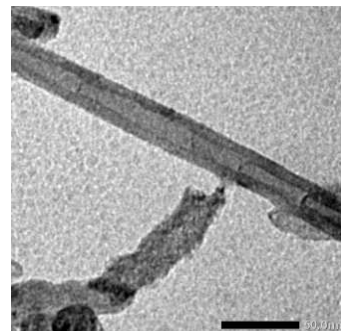
Gambar 3. Pola difraksi XRD Fe-MWCNT diannealing pada suhu 593°C.



Gambar 4. Gambar TEM dari MWCNT awal.



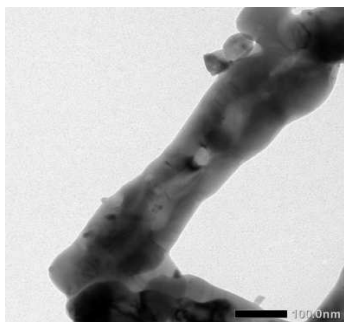
Gambar 5. Gambar TEM dari MWCNT diultrasonik selama 20 menit.



Gambar 6. Gambar TEM dari Fe-MWCNT diannealing pada suhu 450 °C.

Analisis nano-morfologi terhadap sampel dilakukan menggunakan *Transmission Electron Microscope (TEM)*. Gambar 4 dan Gambar 5 menunjukkan gambar TEM untuk MWCNT awal dan setelah diultrasonik selama 20 menit. Ultrasonikasi bertujuan untuk menghomogenkan MWCNT dalam air tanpa merusak dinding *nanotube*. Pada gambar TEM juga menunjukkan rongga *nanotube* yang kosong dengan ujung yang terbuka. Gambar 6 menampilkan gambar TEM dari MWCNT yang diisi Fe hasil proses *stirer* selama 10 jam dan diannealing pada suhu 450 °C. Tampak Fe mengisi ujung rongga *nanotube* dan ada pula yang mencapai bagian dalam rongga *nanotube*. Proses mekanik dengan *stirer* dan efek kapilaritas memiliki peranan penting pada proses pengisian, meskipun hasil pengisian dengan cara ini kurang efisien dibandingkan metode *Chemical Vapor Deposition (CVD)* [13].

Gambar TEM juga menunjukkan proses *annealing* pada suhu 450 °C tepat untuk menguraikan FeCl_3 tanpa merusak *nanotube* dan Fe yang telah tersisipkan. Gambar 7 menunjukkan morfologi MWCNT yang terisi Fe hasil proses *stirer* 10 jam dan diannealing pada suhu 593 °C. Dari gambar tampak dinding *nanotube* mengalami kerusakan. Hasil analisis TEM ini juga didukung dari data XRD pada Gambar 3, bahwa pola XRD menginformasikan adanya puncak stuktur grafit dengan intensitas rendah dan dominasi puncak-puncak dari besi oksida. Hal ini berarti kerusakan dinding *nanotube* menyebabkan oksidasi terhadap Fe yang telah terisikan dalam rongga *nanotube*.

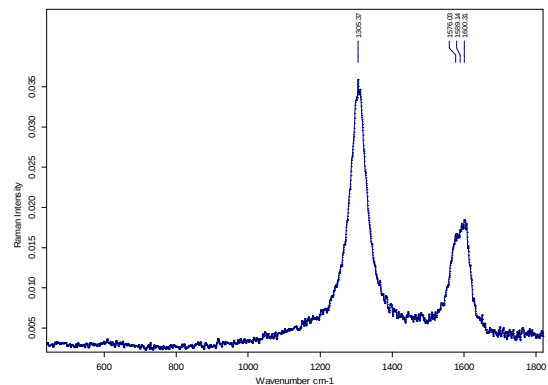


Gambar 7. Gambar TEM dari Fe-MWCNT diannealing pada suhu 593°C.

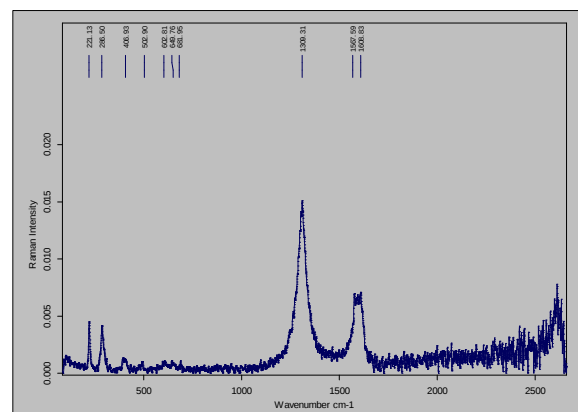
Analisis sifat vibrasi dan elektronik sampel dilakukan menggunakan Raman dengan laser merah (panjang gelombang 785 nm). Raman digunakan karena merupakan alat analisis yang sensitif untuk karakterisasi material karbon, terutama untuk analisis diameter dan kualitas sampel CNT. Ada dua fitur penting dalam karakterisasi CNT menggunakan Raman. Fitur pertama disebut pita-G, yang merupakan vibrasi karakteristik dari lapisan grafit yang mengindikasikan adanya vibrasi tangensial atom-atom karbon. Fitur yang kedua disebut pita-D, merupakan karakteristik khas adanya kerusakan struktur. Pita-G untuk sampel MWCNT muncul di bilangan gelombang 1580 cm^{-1} dan pita-D muncul pada panjang gelombang 1300 cm^{-1} .

Rasio tinggi puncak antara pita-D dan pita-G merupakan indikasi kualitas kemurnian sampel, rasio untuk sampel dengan kemurnian tinggi biasanya 1 : 2 [14,15]. Gambar 8 merupakan spektrum Raman untuk MWCNT awal, tampak adanya puncak dengan intensitas tinggi pada 1305 cm^{-1} (pita-D) dan 1589 cm^{-1} (pita-G). Ditinjau dari rasio puncak pita-D dan pita-G mengindikasikan kemurnian sampel MWCNT yang digunakan masih bagus dan struktur MWCNT masih utuh (tidak ada kerusakan).

Spektrum Raman dari Fe- MWCNT yang diannealing pada 450 °C ditampilkan pada Gambar 9. Tampilan spektrum Raman menunjukkan puncak pita-G dan pita D dari MWCNT, rasio pita-D dan pita-G menunjukkan kemurnian MWCNT. Merujuk pada data analisis XRD dan TEM, bahwa ada sejumlah material Fe yang masuk ke dalam MWCNT, hal ini menyebabkan

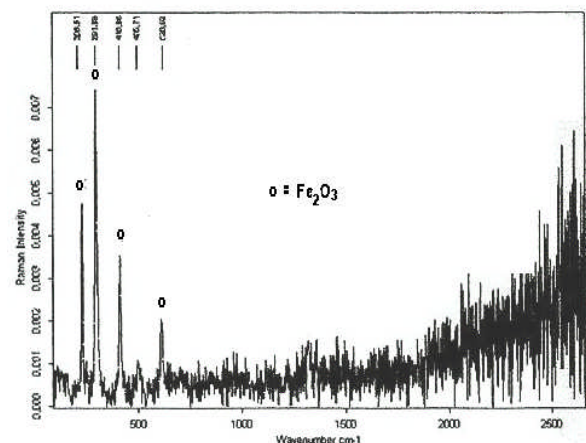


Gambar 8. Spektrum Raman MWCNT awal.



Gambar 9. Spektrum Raman Fe-MWCNT diannealing pada suhu 450 °C.

intensitas puncak MWCNT lebih rendah dibandingkan MWCNT awal. Sedangkan rasio pita-D dan pita-G yang masih cukup tinggi menunjukkan bahwa pemurnian (multisentrifugasi dan *annealing*) yang dilakukan telah optimal, akan tetapi hal ini juga mengindikasikan bahwa material Fe yang masuk ke dalam MWCNT relative sulit dibandingkan metode CVD. Puncak lain yang ditampilkan pada spektrum Raman adalah puncak Fe dan besi oksida yaitu pada 221 cm^{-1} , 286 cm^{-1} , 406 cm^{-1} , 502 cm^{-1} , 602 cm^{-1} , 648 cm^{-1} , dan 681 cm^{-1} .



Gambar 10. Spektrum Raman Fe-MWCNT diannealing pada suhu 593 °C.

Gambar 10 menampilkan spektrum Raman dari Fe-MWCNT hasil proses *stirer* 10 jam dan *diannealing* pada suhu 593 °C, yang menunjukkan adanya puncak dari pertikel besi oksida, sedangkan puncak MWCNT yang mengalami kerusakan. Dari ketiga analisis yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa sintesis pengisian Fe ke dalam MWCNT optimal dilakukan pada suhu *annealing* 450 °C. Pada *annealing* suhu 593 °C tidak terlihat lagi Fe-MWCNT, yang ada hanya Fe₂O₃.

KESIMPULAN

Studi efek variasi suhu *annealing* pada sintesis pengisian Fe dalam MWCNT dibahas berdasarkan data hasil analisis menggunakan XRD, TEM, dan Raman. Suhu *annealing* berpengaruh pada struktur MWCNT dan sifat dari material *filler*. Dari data XRD, TEM, dan Raman, dapat disimpulkan bahwa suhu *annealing* optimum untuk sintesis Fe-MWCNT adalah pada 450 °C, jika lebih tinggi dari 500 °C akan merusak struktur *nanotube* dan material *filler*. Dalam penelitian ini masih digunakan metode sederhana sehingga jumlah dan distribusi Fe dalam MWCNT masih rendah. Selain itu masih banyak lagi parameter eksperimen yang perlu diperhatikan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada PSTBM yang telah memberikan dukungan dana dalam penelitian ini dan kepada Dr. Wisnu Ari Adi yang telah memberikan masukan pada penulisan makalah ini.

DAFTAR ACUAN

- [1]. Kalpana Awasthi, et.al. "Synthesis of Nano-Carbon (Nanotubes, Nanofibres, Graphene) Materials". *Bull. Mater Sci.*, vol.34, no. 4, pp. 607-614, July 2011.
- [2]. S. Mohanapriya, K.K. Tintula, S.D. Bhat, S. Pitchumani and P. Sridhar. "A Novel Multi-Walled Carbon Nanotube (MWNT)-Based Nanocomposite for PEFC Electrodes". *Bull. Mater Sci.*, vol.35, no. 3, pp. 297-303, Jun. 2012.
- [3]. Valeria Zagaynova. *Carbon-based Magnetic Nanomaterials, Doctoral Thesis*, Umea University, 2012.
- [4]. Hao Jie Song, Jing Qian, Xiao Hua Jia, Xiao Fei Yang, Hua Tang, Chunying Min. "A New One-Step Synthesis Methode For Coating Multi-Walled Carbon Nanotubes With Iron Oxide Nanorods". *J. Nanopart Res.*, vol. 14, no. 1, pp. 698, Jan. 2012.
- [5]. Uhland Weissker, Silke Hampel, Albrecht Leonhardt and Bernd Buchner. "Carbon Nanotubes Filled with Ferromagnetic Materials". *Materials*, vol. 3, no. 8, pp. 4387-4427, 2010.
- [6]. M.A. Zeeshan, K. Shou, S. Pane, E. Pellicer, J. Sort, K.M. Sivaraman, M.D. Baro and B.J. Nelson, "Structural and Magnetic Characterization of Batch-Fabricated Nickel Encapsulated Multi-Walled Carbon Nanotubes". *Nanotechnology*, vol. 22, no. 7, July 2011.
- [7]. R. Sepahvand and R. Mohammadzade. "Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes Decorated with Magnesium Ferrite (MgFe₂O₄) Nanoparticles by Citrate-Gel Method". *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, vol. 22, no. 2, pp. 177-182, 2011.
- [8]. Chira R. Bhattacharjee and Abhijit Nath. "Chemical Vapour Deposition (CVD) Technique and The Synthesis of Carbon Nanomaterials (CNMs)". *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 4, no. 1, pp. 706-713, 2012.
- [9]. Jan Prasek, et.al. "Methods for Carbon Nanotubes Synthesis-review". *J. Mater. Chem.*, vo. 21, pp. 15872-15884, 2011.
- [10]. Liu Yuan, Liu Xiang Xuan, and Wang Xuan Jun. "Preparation of Multi-Walled Carbon Nanotube-Fe Composites and Their Application as Light Weight and Broadband Electromagnetic Wave Absorbers". *Chin. Phys. B*, vol. 23, no.11, 2014.
- [11]. Wei Zhao, Hyun Sung Kim, Hyung Tae Kim, Jianghong Gong and Ik Jin Kim. "Synthesis and Growth of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWNTs) by CCVD Using Fe-Supported Zeolite Templates". *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 12, no.4, pp. 392-397 (2011).
- [12]. Dominik Eder. "Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids". *Chem. Rev.*, vol.110, no. 3, pp. 1348-1385, 2010.
- [13]. Yan Shan, Kezheng Chen, Xuegang Yu and Lian Gao. "Preparation and Characterization of Biocompatible Magnetic Carbon Nanotubes". *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 2, pp. 362-366, 2010.
- [14]. Wansong Yu, Yiqun Huang, Lu Pei, Yuxia Fan, Xiaohui Wang, and Keqiang Lai. "Magnetic Fe₃O₄/Ag Hybrid Nanoparticles as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate for Trace Analysis of Furazolidone in Fish Feeds". *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, pp. 1-8, Jul. 2014.
- [15]. Kuku Dwi Septityana, dkk., Sintesis dan Karakterisasi Pigmen Hematit (α-Fe₂O₃) dari Bijih Besi Alam Melalui Metode Presipitasi, *Prosiding Semirata FMIPA UNILA*, 2013, hal. 451-455.