

APLIKASI ULTRASONIK DAN MICROWAVE UNTUK MEMURNIKAN KARBON NANOTUBE YANG DISINTESIS DENGAN METODE DEKOMPOSISI METANA

ULTRASONIC AND MICROWAVE APPLICATION FOR PURIFYING CARBON NANOTUBES SYNTHESIZED BY METHANE DECOMPOSITION METHOD

Widodo Wahyu Purwanto*, Praswasti PDK Wulan, Shantya Shafa Paramitha
Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Depok 16424, Indonesia
*e-mail: widodo@che.ui.ac.id

Abstrak

Karbon nanotube yang disintesis dengan metode dekomposisi katalitik metana masih memiliki kekurangan karena masih terdapat pengotor berupa logam katalis dan karbon amorf yang dapat mengurangi kualitas kemurnian karbon nanotube yang dihasilkan. Peningkatan kualitas karbon nanotube dapat dilakukan dengan cara pemurnian menggunakan pemanasan microwave dan pengadukan ultrasonik. Berdasarkan hasil analisis SEM dan XRD, pemurnian karbon nanotube dengan waktu pemanasan 20 menit dan waktu ultrasonikasi 60 menit menghasilkan produk karbon nanotube yang paling baik. Metoda tersebut terbukti efektif dalam memperbaiki struktur karbon nanotube yang dihasilkan, mereduksi jumlah partikel logam katalis yang terdapat pada karbon nanotube tanpa merusak kristal karbon dengan ukuran kristal karbon setelah pemurnian adalah 6,1 nm.

Kata kunci: karbon nanotube, microwave, purifikasi, ultrasonik.

Abstract

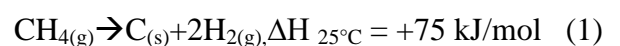
Carbon nanotubes, which are synthesized by catalytic decomposition of methane, still contain impurities like metallic particle catalyst and amorphous carbon which can reduce the product quality. The quality of carbon nanotubes can be improved by purification using microwave heating and ultrasonic mixing. Based on SEM and XRD characterization, purification with 20 minute heating time and 60 minute ultrasonication gave the best results. This treatment method resulted in effective repair of carbon nanotube structure and metal catalyst reduction, without damaging the carbon crystals. The crystal size after purification was about 6.1 nm.

Keywords: carbon nanotubes, microwave, purification, ultrasonication.

1. PENDAHULUAN

Produksi karbon berbentuk nanotube dalam jumlah yang besar telah banyak dilakukan dengan menggunakan metode *arc discharge*, *laser ablation*, *chemical vapour deposition* (CVD). Akan tetapi proses-proses tersebut membutuhkan energi yang sangat besar sehingga biaya produksinya sangat mahal dan

sulit di *scale-up*. Metode lain dalam memproduksi karbon nanotube adalah reaksi dekomposisi katalitik metana (Grujicic *et al.*, 2002) sesuai persamaan (1):



Reaksi dekomposisi katalitik metana merupakan metode sintesis karbon nanotube yang

menjanjikan karena ekonomis, *yield* produk tinggi, dan mudah dikontrol. Secara umum, reaksi dekomposisi katalitik metana menggunakan katalis logam transisi seperti Fe, Co, Ni, Cr, V, Mo, dan lain-lain untuk mempercepat reaksi. Setelah reaksi berlangsung, karbon nanotube dapat terkontaminasi dengan logam katalis tersebut, grafit, karbon amorf, dan partikel nano lainnya yang terbentuk selama reaksi (Hou *et al.*, 2001).

Karbon nanotube dapat diaplikasikan sebagai penyimpan hidrogen, *nanoscale transistor*, *flat-panel display*, superkapasitor, *nanoprobes*, dan sensor (Daenan *et al.*, 2003), serta katalis (Zhang *et al.*, 2006). Untuk mengoptimalkan kinerja karbon nanotube dengan fungsi-fungsi tersebut, dibutuhkan karbon nanotube yang memiliki kualitas baik. Kualitas karbon nanotube dapat dilihat dari struktur dan morfologinya, seperti jenis karbon nanotube, diameter, keteraturan karbon nanotube yang terbentuk, dan kemurniannya. Kemurnian karbon nanotube dapat dikaitkan dengan keberadaan pengotor yang terdapat di dalam produk karbon nanotube yang dihasilkan. Pengotor yang sering berada di dalam karbon nanotube adalah karbon amorf dan logam katalis. Adanya pengotor tersebut dapat mengurangi sifat elektrik dan struktural dari karbon nanotube (Ko *et al.*, 2004), kecacatan struktur yang dapat mengurangi densitas dan meningkatnya ketahanan elektrik (Endo *et al.*, 1996). Akibatnya, jika karbon nanotube diaplikasikan, adanya pengotor tersebut akan mengurangi performa dari karbon nanotube yang dihasilkan.

Peningkatan kualitas karbon nanotube dapat dilakukan dengan cara melakukan pemurnian karbon nanotube. Proses pemurnian karbon nanotube telah banyak dilakukan dengan berbagai metode, diantaranya: oksidasi, perlakuan dengan asam, *anealing*, ultrasonikasi, mikrofiltrasi, pemisahan magnetik, pemutusan ikatan, fungsionalisasi dan teknik kromatografi (Daenan *et al.*, 2003). Proses pemurnian yang telah dilakukan masih memiliki

kekurangan, yaitu memerlukan waktu yang lama, seperti pemurnian dengan oksidasi termal menggunakan *furnace* diperlukan pemanasan sekitar 8-12 jam, pemborosan energi dan pemborosan biaya. Selain itu, suhu reaksi yang terlalu tinggi pada waktu yang lama dapat memperbesar kemungkinan terjadinya kerusakan pada karbon nanotube, baik dari segi struktural maupun sifatnya.

Metode yang dapat mempercepat proses pemurnian karbon nanotube tanpa mengurangi kualitas karbon nanotube tersebut, yaitu pengadukan dengan menggunakan ultrasonik dan pemanasan menggunakan *microwave*. Pemurnian dengan ultrasonik dan penggunaan *microwave* telah dilaporkan penggunaannya secara terpisah dan cukup efektif untuk memurnikan karbon nanotube tanpa merusak struktur dan sifat karbon nanotube itu sendiri.

Yu *et al.* (2001) melaporkan bahwa struktur karbon nanotube yang masih menyatu dengan pengotor dapat terpisah dan menjadi partikel individu yang lebih pendek setelah mengalami ultrasonikasi dengan intensitas yang tinggi selama 2 jam. Pemurnian dengan menggunakan *microwave* telah dilakukan oleh Chen *et al.* (2004) dan Ko *et al.* (2005). Mereka mendapatkan tingkat kemurnian karbon nanotube sebesar 99,9 %. Walaupun demikian, waktu yang digunakan masih kurang efisien karena masih adanya proses mekanik dengan *stirrer*. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan memurnikan karbon nanotube dari berbagai pengotornya dalam waktu yang lebih efisien melalui kombinasi metode *microwave* dan ultrasonikasi.

2. METODA

Produk karbon nanotube yang digunakan untuk pemurnian adalah hasil reaksi dekomposisi katalitik metana menggunakan reaktor *Gauze* dengan waktu reaksi selama 30 menit (Praswasti *et al.*, 2011). Tahap pertama sebelum dilakukan pemurnian adalah karakterisasi awal karbon nanotube untuk mengetahui struktur dan morfologi karbon nanotube

sebelum dilakukan pemurnian. Tahap kedua adalah memanaskan karbon nanotube dalam larutan asam nitrat 1 M menggunakan microwave dengan variasi waktu reaksi selama 10 menit dan 20 menit. Setelah dipanaskan, sampel diultrasonikasi menggunakan ultrasonikasi Cole-Parmer dengan variasi waktu selama 20, 40, dan 60 menit. Tahap keempat adalah netralisasi dengan NaOH untuk mencegah terdepositnya asam nitrat di dalam produk karbon nanotube. Netralisasi dilakukan dengan cara melarutkan karbon nanotube dengan 20 ml NaOH 1 M sampai membentuk suspensi untuk melarutkan asam yang masih tertinggal di dalam karbon nanotube. Selanjutnya suspensi disaring dengan kertas saring untuk memisahkan padatan karbon dari larutan NaOH. Pada tahap kelima, karbon nanotube dicuci dengan 50 ml metanol dan 100 ml air deionisasi untuk menghilangkan asam maupun basa yang mungkin terdapat di dalam karbon nanotube. Tahap akhir adalah karakterisasi karbon nanotube setelah pemurnian untuk melihat efisiensi proses pemurnian menggunakan kombinasi metode *microwave* dan ultrasonikasi dengan variasi waktu pemanasan dan waktu ultrasonik. Karakterisasi karbon nanotube ini dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Micrograph* (SEM) Hitachi S-3400 untuk mengetahui morfologi karbon nanotube sebelum dan sesudah dimurnikan serta X-ray diffraction (XRD) model number BV-2500 untuk mengetahui kristalinitas karbon nanotube yang dihasilkan. Ukuran kristal karbon diperoleh dengan persamaan Scherrer:

$$D_{CNT} = \frac{0.89\lambda}{\beta_d \cos \theta} \times \frac{180^\circ}{\pi} \quad (2)$$

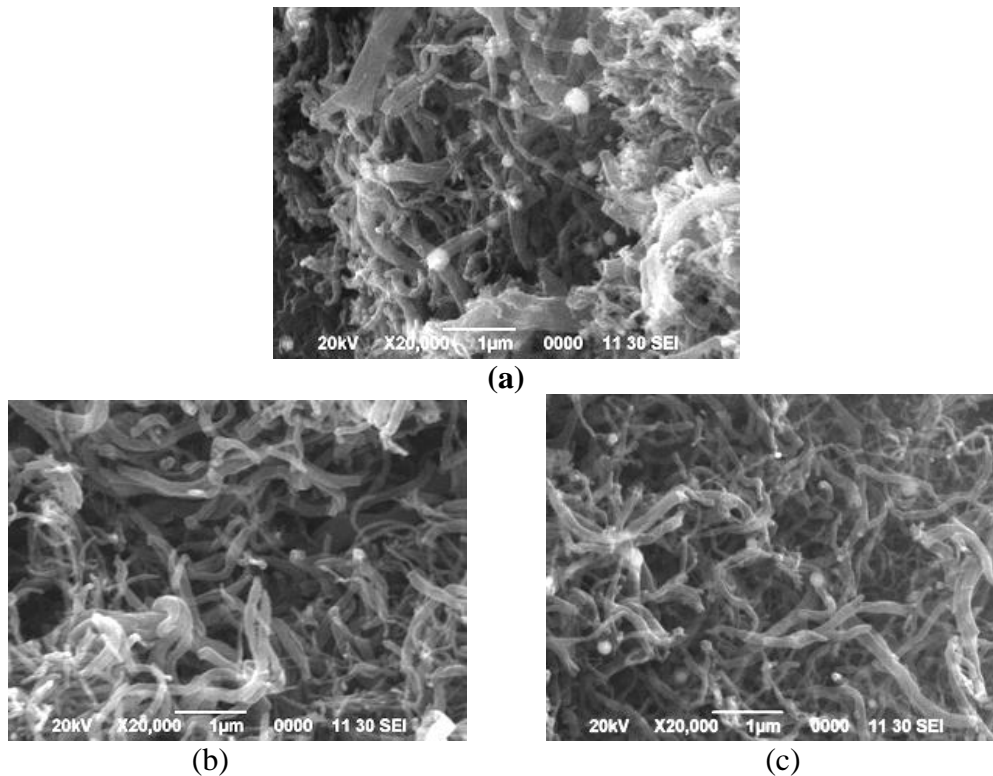
di mana D adalah ukuran kristal karbon, λ adalah panjang puncak (1,54056 Å), β_d adalah setengah lebar puncak yang dikoreksi dari C.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

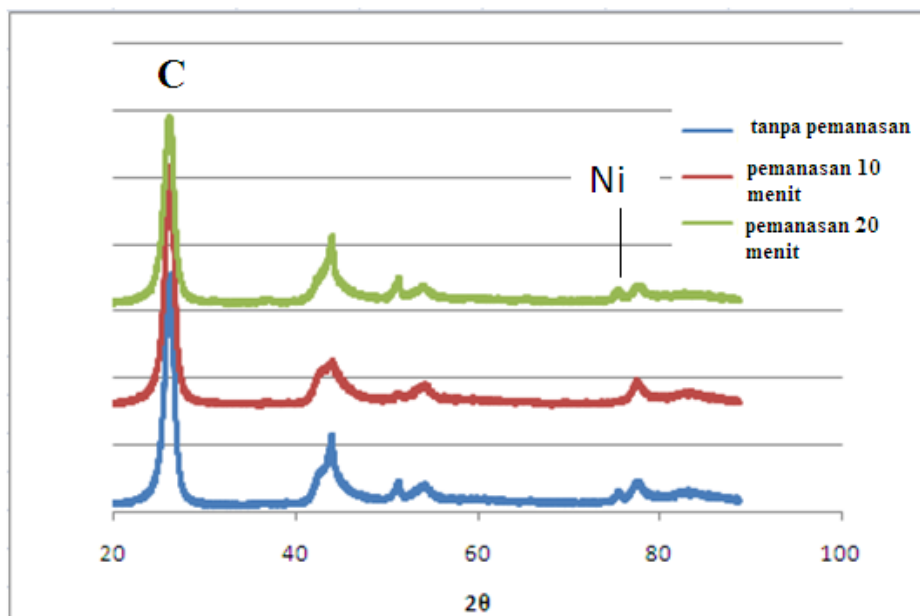
Pengaruh Waktu Pemanasan Dengan Metode Microwave

Pengaruh waktu pemanasan dengan microwave dilakukan dengan cara perbandingan menggunakan foto SEM sehingga terlihat perbedaan pada Gambar 1 di mana struktur karbon nanotube yang telah dimurnikan, yaitu pada Gambar 1.b dan 1.c lebih baik daripada karbon nanotube sebelum dimurnikan seperti terlihat pada Gambar 1.a. Selain itu, dapat diamati pula bahwa pemanasan selama 10 menit sudah cukup efektif untuk memperbaiki struktur karbon nanotube yang terbentuk. Semakin lama waktu pemanasan, akan diperoleh karbon nanotube dengan diameter yang lebih kecil.

Dari hasil analisis XRD seperti yang terlihat pada Gambar 2, dapat diketahui keberadaan karbon dan unsur pengotor lainnya berdasarkan puncak-puncak difraksi. Gambar 2 menunjukkan bahwa dengan pemanasan 10 menit, intensitas *peak* nikel semakin berkurang seiring dengan bertambahnya 2θ . Tetapi, pada pemanasan 20 menit, pengaruh pemanasan hanya memberikan sedikit efek pada penurunan intensitas *peak* nikel. Hal ini disebabkan karena semakin naiknya suhu, maka semakin banyak karbon yang terlarut di dalam asam, sehingga konsentrasi karbon juga berkurang. Analisis XRD memiliki



Gambar 1. SEM Karbon Nanotube (a) sebelum Pemurnian (b) setelah Pemurnian Waktu Pemanasan 10 menit, dan (c) Waktu Pemanasan 20 menit.



Gambar 2. Pola XRD Karbon Nanotube Sebelum dan Sesudah Pemurnian

keterbatasan di mana puncak-puncak yang terbentuk bersifat relatif terhadap *peak* lainnya, dan tidak menunjukkan keadaan

jumlah yang sebenarnya. Sehingga, *peak* nikel pada pemanasan 20 menit terlihat lebih besar karena jumlah nikel dibandingkan dengan

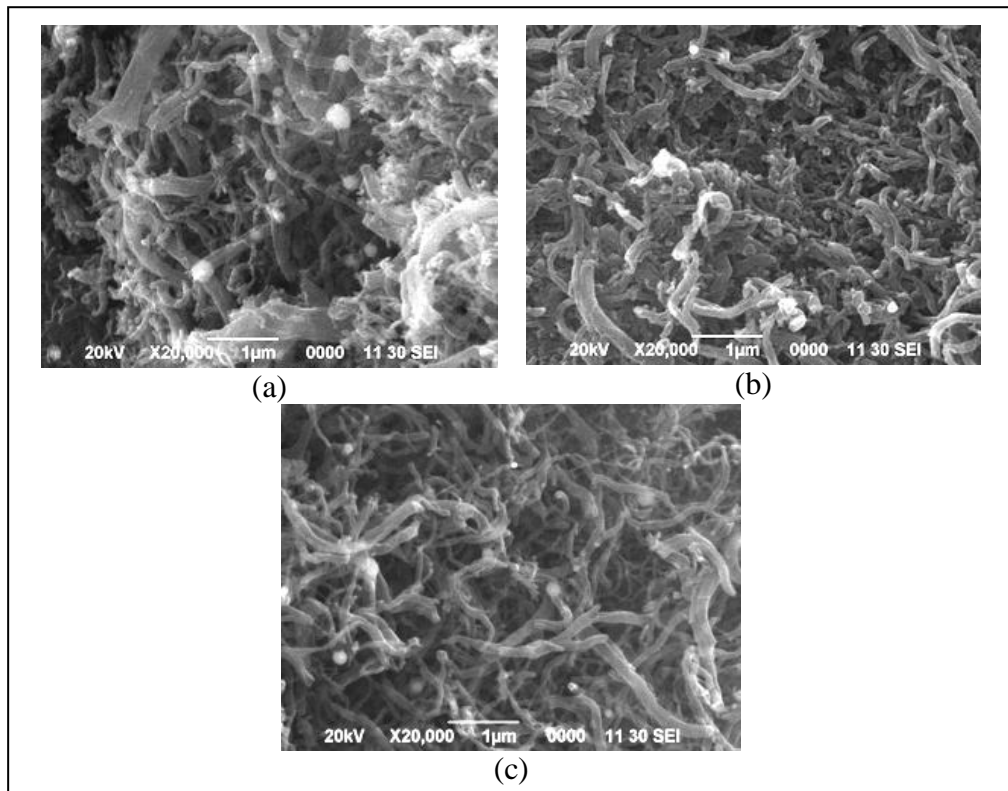
karbon semakin bertambah, akibat adanya penurunan jumlah karbon.

Analisis XRD juga dapat digunakan untuk menghitung ukuran kristal karbon yang terbentuk. Berdasarkan rumus Scherrer didapatkan bahwa dengan waktu ultrasonikasi

yang sama, penambahan waktu pemanasan tidak mengubah ukuran kristal karbon nanotube secara signifikan seperti terlihat pada Tabel 1, sehingga dapat dipastikan bahwa struktur karbon nanotube tidak berubah dan tidak mengalami kerusakan setelah dilakukan proses pemurnian.

Tabel 1. Pengaruh Waktu Pemanasan Terhadap Ukuran Kristal Karbon

Sampel		D (nm)
Pemanasan 10 menit	Sonikasi 20 menit	6,30
	Sonikasi 40 menit	6,21
	Sonikasi 60 menit	6,11
Pemanasan 20 menit	Sonikasi 20 menit	6,20
	Sonikasi 40 menit	6,10
	Sonikasi 60 menit	5,59



Gambar 3. Foto SEM Karbon Nanotube (a) sebelum Pemurnian (b) setelah Ultrasonikasi 40 menit, dan (c) Ultrasonikasi 60 menit

Pengaruh Waktu Ultrasonikasi

Dari hasil foto SEM pada Gambar 3, dapat dilihat bahwa waktu sonikasi sangat berpengaruh dalam memperbaiki struktur karbon nanotube. Pada Gambar 3b, dengan waktu sonikasi 40 menit, karbon nanotube

yang terbentuk terlihat menggumpal dan masih terdapat karbon amorf. Sedangkan pada Gambar 3c struktur karbon nanotube tidak menggumpal dan lebih teratur. Waktu sonikasi yang lebih lama akan membuat karbon nanotube lebih terdispersi dan

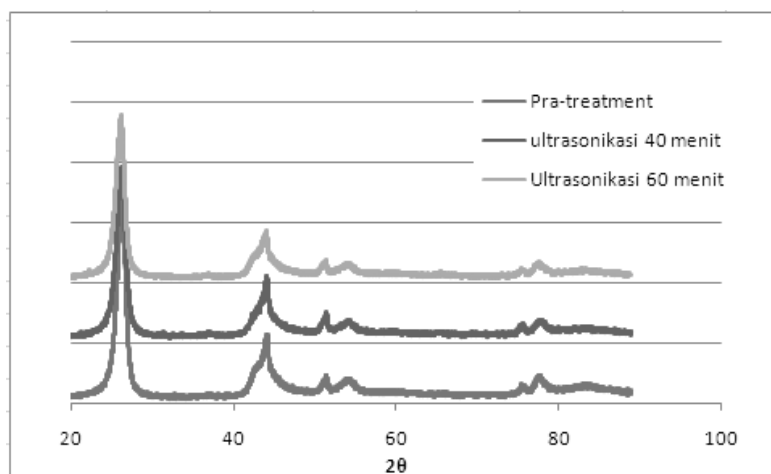
terbentuk karbon nanotube dengan ukuran yang lebih kecil dibandingkan dengan karbon nanotube yang disonikasi dengan waktu lebih singkat. Hal ini disebabkan karena getaran yang ditimbulkan oleh ultrasonikator akan memperlemah ikatan antara karbon nanotube dengan karbon amorf dan logam katalis, sehingga karbon nanotube akan terpisah dari pengotornya, dan akan lebih mudah dihilangkan.

Karakterisasi XRD juga dilakukan untuk mengetahui keberadaan kristal pengotor logam di dalam karbon nanotube setelah dilakukan ultrasonikasi seperti terlihat pada Gambar 4. Berdasarkan pola XRD, dapat dilihat bahwa dengan waktu sonikasi yang berbeda, didapatkan penurunan intensitas *peak* nikel yang terbentuk dengan bertambahnya waktu sonikasi sehingga dapat disimpulkan bahwa karbon nanotube yang diberikan perlakuan ultrasonik dengan waktu 60 menit, lebih baik daripada karbon nanotube yang diberikan perlakuan ultrasonik selama 40 menit. Hal ini disebabkan oleh waktu ultrasonikasi yang lebih lama akan semakin memperlemah ikatan antara karbon dengan logam katalis, sehingga logam katalis akan lebih mudah terlepas dari karbon nanotube dan dapat dilarutkan dalam asam dengan lebih mudah.

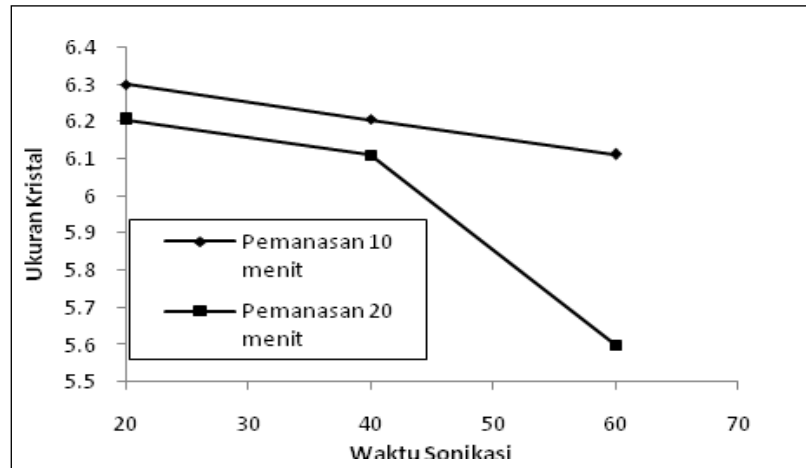
Pengaruh waktu ultrasonikasi dengan ukuran kristal karbon yang terbentuk tidak terlalu signifikan sehingga tidak terjadi perubahan kristal karbon nanotube yang terbentuk, baik dari segi struktur maupun ukuran. Perbedaan ukuran kristal yang terjadi disebabkan oleh perbedaan difaksi sinar X oleh sampel saat analisis dilakukan.

Berdasarkan pengaruh pemanasan dan ultrasonikasi, Gambar 5 menunjukkan ukuran kristal rata-rata karbon setelah pemurnian adalah 6,1 nm yang tidak terlalu jauh berbeda dengan ukuran kristal karbon sebelum pemurnian, yaitu sekitar 6,4 nm. Hal ini membuktikan bahwa proses pemurnian tidak mengubah karbon nanotube, baik dari segi struktur dan ukuran kristal.

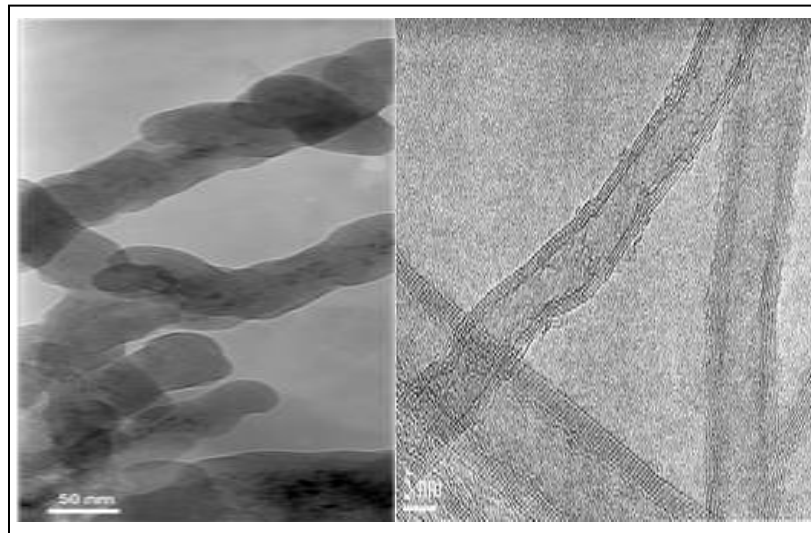
Hasil karakterisasi dengan menggunakan TEM seperti pada Gambar 6, dapat digunakan untuk mengetahui diameter karbon nanotube yang dihasilkan. Setelah dilakukan pemurnian, didapatkan diameter karbon nanotube yang terbentuk sebesar 50 nm. Berdasarkan definisi jenis karbon nanotube, maka kemungkinan karbon nanotube yang dihasilkan adalah tipe *multiwall*, karena diameter luar karbon nanotube jenis ini bisa sampai 100 nm, sedangkan untuk *single wall*, diameternya hanya sekitar 5-10 nm.



Gambar 4. Pola XRD Karbon Nanotube dengan Variasi Waktu Ultrasonikasi



Gambar 5. Pengaruh Waktu Sonikasi Terhadap Ukuran Kristal



Gambar 6. Foto TEM Karbon Nanotube Setelah Pemurnian

4. KESIMPULAN

Pemanasan microwave dapat mengurangi jumlah karbon amorf pada karbon nanotube dan memperbaiki struktur karbon nanotube sehingga dihasilkan karbon nanotube dengan distribusi diameter yang lebih kecil dan lebih seragam.

Pengadukan ultrasonik dapat memperbaiki struktur karbon nanotube sehingga dihasilkan karbon nanotube yang lebih dispersif, tidak menggumpal dan ukuran diameter partikel yang lebih kecil. Ukuran kristal karbon setelah pemurnian tidak berubah secara signifikan sehingga dapat disimpulkan bahwa proses

pemurnian yang berlangsung tidak mengubah sifat fisik karbon nanotube.

Hasil pemurnian yang paling baik didapatkan pada waktu pemanasan 20 menit dan ultrasonikasi 60 menit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Negara Riset dan Teknologi sebagai penyandang dana melalui Program Insentif Tahun Anggaran 2009, KP-2009 1707 dan Direktorat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat-Universitas Indonesia.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen, C.M., M.Chen, F.C Leu, S.Y. Hsu, S.C. Wang, S.C Shi, dan C.F Chen (2004). Purification Of Multi-Walled Carbon Nanotubes By Microwave Digestion Method. *Diamond and Related Material*. 13. 1182-1186.
- Daenan M, de Fouw RD, Hamers B, Janssen PGA, Schouteden K, Veld MAJ (2003). Wondrous World of Carbon Nanotubes. Eindhoven University of Technology.
- Endo, Morinubo and Sumio Ijima (1996). Carbon Nanotubes. Oxford, UK: Elsevier Science Ltd.
- Grujicic M, Cao G, Gersten B. (2002). An Atomic-Scale Analysis Of Catalytically-Assisted Chemical Vapor Deposition Of Carbon Nanotubes. *Materials Science and Engineering B*. 94. 247-259.
- Hou, P.X., C. Liu, Y. Tong, S. Xu, M. Liu dan H.M. Cheng (2001). Purification Of Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized By The Hydrogen Arc-Discharge Method. *J. Mater. Res.* 16. 2526-2530.
- Ko, C.J., C.Y Lee, F.H. Ko, H.L Chen dan T.C. Chu (2004). Highly Efficient Microwave-Assisted Purification Of Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Microelectronic Engineering*. 73-74. 570-577.
- Ko F.H, C.Y Lee, C.J. Ko, H.L Chen dan T.C. Chu (2005). Purification Of Multi-Walled Carbon Nanotubes Through Microwave Heating Of Nitric Acid In A Closed Vessel. *Carbon*. 43. 727-733.
- Praswasti PDK Wulan, Widodo Wahyu Purwanto. (2011). The Effect of Reaction Time to the Quality of Hydrogen and Carbon Nanotubes Produced Through Catalytic Decomposition of Methane. *Journal Of Sustainable Energy And Environment (JSEE)*. 2(1). 7-10.
- Yu, Zhonghua, dan Louis Brus. J. Rayleigh (2001). Raman Scattering from Individual Carbon Nanotube Bundles. *J. Phys. Chem. B*. 105. 1123-1134.
- Zhang, D., Shi, L., Fang, J., Dai, K., Li, X. (2006). Preparation and Deaialination Performance of Multiwall Carbon Nanotubes. *Materials Cemistry and Physics*. 97. 415-419.