

PERTUMBUHAN KARBON NANOTUBE METODE *CHEMICAL VAPOR DEPOSITION* SEBAGAI FUNGSI WAKTU

Adrian Nur

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret Surakarta
Jl. Ir. Sutami 36A, Ketingan, Surakarta
adrian_nur@uns.ac.id

Abstract : *The growth processes of carbon nanotubes (CNT) by chemical vapor deposition (CVD) over Fe/Co catalys are investigated in this paper. The product was evaluated using transmission electron microscopy (TEM). The influence of time reaction was also studied. Carbon nanotubes are formed at 900 °C after 20, 30, and 40 min. From the TEM results it is established that the growth of carbon nanotube follows a based growth mechanism.*

Keywords : *Carbon nanotube, Chemical Vapor Deposition, Growth mechanism.*

PENDAHULUAN

Potensi karbon *nanotube* untuk berbagai aplikasi menyebabkan penelitian karbon *nanotube* terus dilakukan. Beberapa potensi aplikasi karbon *nanotube* antara lain sebagai elektroda pada peralatan display (Rosen, dkk., 2000, King & Roussel, 2007), material komposit (Sealy, 2004, Khare & Bose, 2005), transistor (Li, 2004, Telford, 2005, Robertson, 2007), pendeteksi gas (Nguyen, dkk., 2007), dan penyimpan hidrogen (Gulseren, dkk., 2001, Park, dkk., 2005).

Metode CVD (*chemical vapour deposition*) sebagai salah satu metode sintesis karbon *nanotube* merupakan metode yang paling menarik untuk dilakukan dengan alasan lebih murah, mudah, dan kemungkinan aplikasi untuk skala yang lebih besar. Parameter-parameter CVD antara lain adalah sumber karbon dan penyangga katalis yang digunakan, selain temperatur, tekanan, dan waktu reaksi.

Etanol sebagai sumber karbon dan silika gel sebagai penyangga katalis telah diteliti dengan memberikan hasil yang cukup baik (Nur, dkk., 2007). Pada penelitian tersebut karbon *nanotube* telah terbentuk pada temperatur 900^o C. Masalah yang belum terjawab pada penelitian tersebut adalah bagaimana sebenarnya terbentuknya karbon *nanotube*.

Dalam penelitian ini, akan diteliti bagaimana terbentuknya karbon *nanotube* dengan cara mengamati karbon *nanotube* yang terbentuk sebagai fungsi waktu. Tujuan penelitian adalah menentukan proses

pembentukan karbon *nanotube* sebagai fungsi waktu sintesis karbon *nanotube* dengan metode *chemical vapor deposition*.

DASAR TEORI

Karbon *nanotube* ditemukan pada tahun 1991 oleh ilmuan Jepang Sumio Iijima (Iijima, 1991). Karbon *nanotube* merupakan molekul karbon berbentuk silinder dan termasuk ke dalam kelompok fullerene. Karbon *nanotube* yang ideal terbentuk dari sebuah lembaran ikatan karbon seperti grafit yang dilengkungkan membentuk silinder.

Istilah *nanotube* muncul karena ukuran diameternya yang mempunyai orde nanometer dengan panjang beberapa centimeter. Rasio panjang dan diameter ini menyebabkan seakan-akan karbon *nanotube* berdimensi satu.

Ada dua tipe umum karbon *nanotube*, yaitu *single-walled nanotube* (SWNT) dan *multi-walled nanotube* (MWNT). SWNT terbentuk dari sebuah lembaran grafit yang dilengkungkan. Sebuah SWNT terdiri dari dua bagian yang mempunyai sifat fisis dan kimia yang berbeda. Bagian pertama adalah bagian sisi dinding silinder dan bagian lain adalah ujung-ujung silinder. MWNT terbentuk dari gabungan beberapa SWNT dengan diameter yang berbeda-beda. Panjang dan diameter MWNT sangat berbeda dengan SWNT, sehingga sifat fisis dan kimianya pun akan sangat berbeda. MWNT dapat diperoleh secara kontinyu dari xylene pada 675^o C (Andrews, dkk., 1999).

Sifat elektrik, molekul, dan struktur karbon *nanotube* ditentukan struktur satu

dimensinya. Beberapa sifat penting karbon *nanotube* adalah :

- **Reaktifitas kimia**
Reaktifitas kimia karbon *nanotube* akan meningkat sebanding dengan hasil kenaikan arah kurvatur permukaan karbon *nanotube*. Oleh karena itu, reaktifitas kimia pada bagian dinding karbon *nanotube* akan sangat berbeda dengan bagian ujungnya. Diameter karbon *nanotube* yang lebih kecil akan meningkatkan reaktivitas.

- **Konduktivitas elektrik**
Karbon *nanotube* dengan diameter yang lebih kecil dapat menjadi semi konduktor atau menjadi metalik tergantung pada vektor khiral. Perbedaan konduktivitas ini disebabkan oleh struktur molekul.

- **Kekuatan mekanik**
Karbon *nanotube* mempunyai modulus Young yang sangat besar pada arah aksialnya. *Nanotube* menjadi sangat fleksibel karena ukurannya yang panjang. Karbon *nanotube* sangat potensial untuk aplikasi material komposit sesuai dengan kebutuhan.

Langkah-langkah pembentukan karbon *nanotube* tidak diketahui secara pasti. Mekanisme pertumbuhan masih menjadi subyek kontroversi dan lebih dari satu mekanisme yang berjalan selama pembentukan karbon *nanotube*. Salah satu mekanisme menyebutkan bahwa karbon *nanotube* terbentuk dalam 3 langkah (Laurent, dkk., 1998). Pertama sebuah *precursor* membentuk karbon *nanotube* dan fullerenes C_2 terbentuk pada permukaan

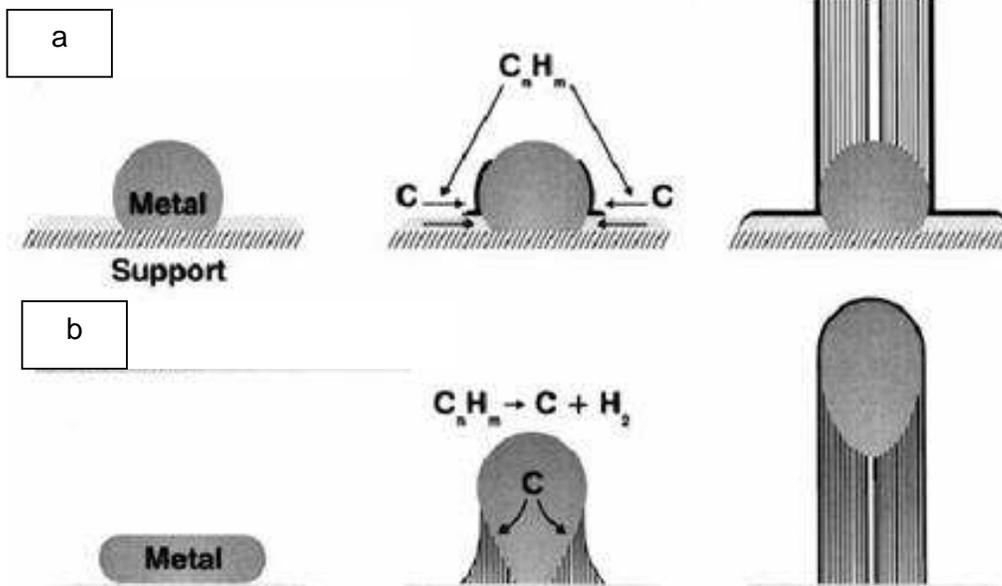
partikel katalis logam. Partikel karbida metastabil ini kemudian membentuk karbon batang secara cepat. Selanjutnya terjadi pembentukan dinding karbon *nanotube* secara perlahan. Proses pertumbuhan karbon *nanotube* telah banyak dipelajari baik untuk SWNT (Lee, dkk., 1997 dan Murakami, dkk., 2004) dan MWNT (Kwon, 1997) Kondisi secara tepat tergantung pada teknik yang digunakan dalam pembentukan karbon *nanotube*. Namun pertumbuhan secara umum sama untuk semua teknik.

Ada 2 prinsip pembentukan karbon *nanotube*, yaitu pertumbuhan dasar dan pertumbuhan atas.

Pada pertumbuhan dasar terjadi jika interaksi katalis dengan penyangganya sangat kuat. Karbon *nanotube* tumbuh pada bagian atas katalis tanpa mengangkat katalis tersebut.

Pada pertumbuhan atas terjadi jika interaksi katalis dengan penyangganya tidak terlalu kuat akibatnya saat karbon *nanotube* tumbuh, maka katalis ikut naik ke bagian ujung luar *nanotube*.

Karbon *nanotube* dapat diperoleh dari 3 teknik yaitu : pancaran elektroda, penggunaan laser, dan endapan uap senyawa kimia (*chemical vapour deposition, CVD*). Pancaran elektroda dilakukan dengan melewati uap di antara dua elektroda karbon yang umumnya menghasilkan karbon *nanotube* impuritas yang tinggi (Takikawa, dkk., 2006). Teknik pencahayaan laser dapat menghasilkan karbon *nanotube* yang bersih



Gambar 1. Mekanisme pertumbuhan karbon *nanotube*

- a. Pertumbuhan dasar
- b. Pertumbuhan atas

namun mahal (Guo, dkk., 1995). CVD paling mudah dilakukan dengan impuritas yang cukup rendah. Impuritas dapat diminimalkan dengan proses purifikasi karbon *nanotube*.

Metode *Chemical Vapour Deposition* (CVD) dilakukan dengan mengalirkan sumber karbon dalam fase gas melalui suatu sumber energi seperti sebuah plasma atau koil pemanas untuk mentransfer energi ke molekul karbon. Secara umum gas yang digunakan adalah metana, CO, dan asetilena. Selain itu fullerene dapat juga digunakan sebagai sumber karbon (Maruyama, dkk., 2003). Sumber energi digunakan untuk meng-crack molekul karbon menjadi atom karbon reaktif. Karbon mendifusi ke substrat yang telah panas dan tertempel dengan sebuah katalis. Katalis biasanya adalah logam transisi baris pertama seperti Ni, Fe, atau Co. Beberapa peneliti menggunakan campuran katalis Co/Mo (Kitiyana, dkk., 2000 dan Resasco, dkk., 2004), Co/MgO (Flahaut, dkk., 2000), Fe/Mo (Zheng, dkk., 2002). Karbon *nanotube* akan terbentuk jika parameter-parameter proses tetap terjaga.

Sintesis karbon *nanotube* CVD umumnya terbagi menjadi dua tahap, yaitu preparasi katalis dan sintesis *nanotube* sesungguhnya. Katalis disiapkan dengan

memercikkan logam transisi ke dalam substrat. Selanjutnya dengan proses penggosokan senyawa kimia atau proses *thermal annealing* menyebabkan pembentukan inti partikel katalis. Temperatur sintesis *nanotube* dengan proses CVD umumnya 650 – 900 °C dengan yield sekitar 30 %.

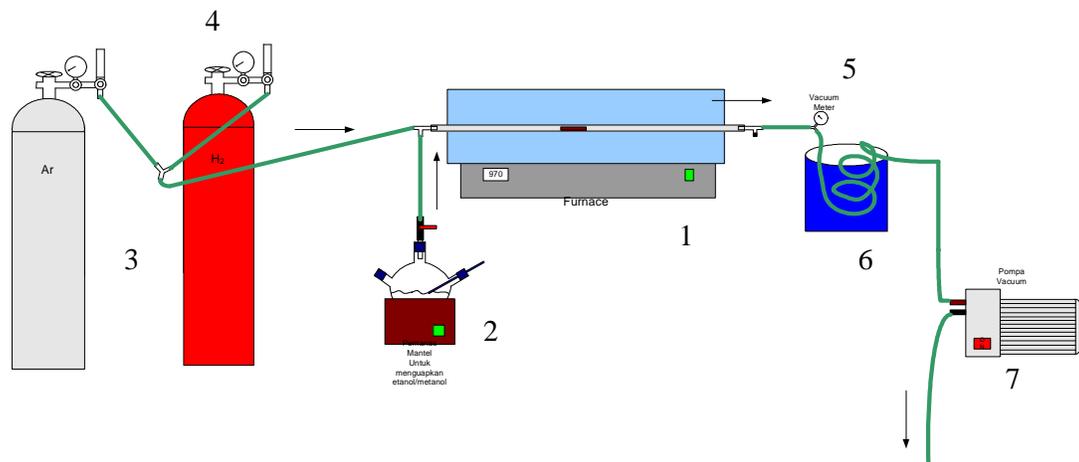
METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan adalah etanol 96 % sebagai sumber karbon, CoSO₄ dan FeSO₄ sebagai katalis, dan silika gel sebagai penyangga katalis, gas hidrogen sebagai reduktor dan Argon sebagai bahan inert.

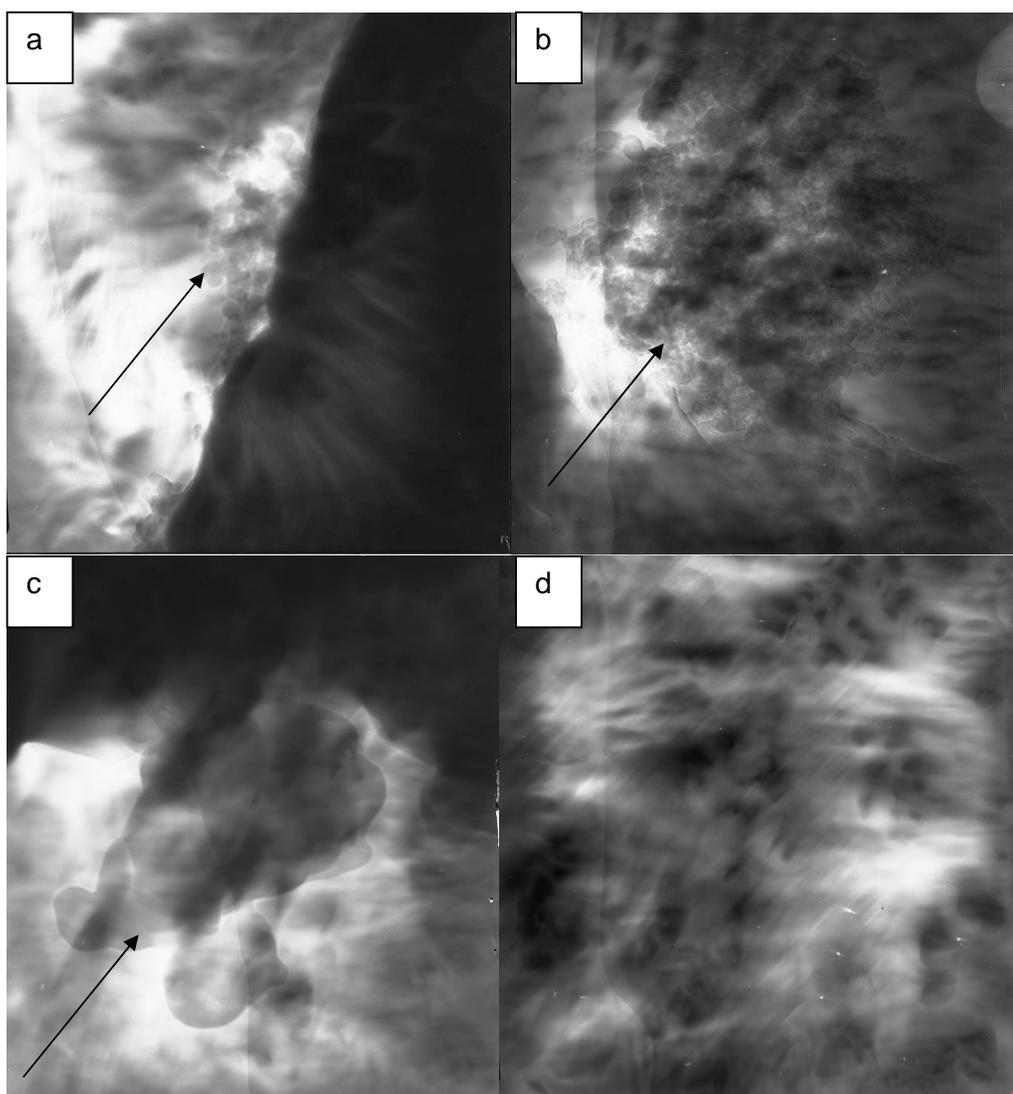
Preparasi Katalis

Katalis CoSO₄ dan FeSO₄ (1 : 1) 6 % berat total (katalis + silika gel) dilarutkan ke dalam aquades 75 ml. Campuran diimpregnasi dengan cara dipanaskan dalam oven suhu 80°C selama 1 hari. Selanjutnya katalis dikalsinasi dalam *furnace* suhu 500°C pada aliran udara selama 60 menit. Setelah didinginkan dalam desikator, katalis di-screen lolos 200 mesh.



- | | |
|-------------------------------------|----------------|
| 1. reaktor, katalis, <i>furnace</i> | 5. vakum gauge |
| 2. etanol | 6. pendingin |
| 3. gas Ar/H ₂ | 7. pompa vakum |
| 4. flowmeter | |

Gambar 2. Rangkaian Alat Percobaan



Gambar 3. Foto TEM

- a. 20 menit
- b. 30 menit
- c. 40 menit
- d. 30 menit (dengan pembesaran berbeda)

Sintesis Karbon Nanotube

Katalis 500 mg diletakkan pada *boat* keramik dan dimasukkan pada reaktor kuarsa. Reaktor divakumkan sampai 0,4 bar untuk mengeluarkan udara dalam reaktor. Gas Ar dialirkan kecepatan alir 2 liter/menit selama 10 menit pada suhu kamar. *Furnace* dinyalakan dan diset pada suhu yang diinginkan yaitu 900 °C. Etanol dialirkan masuk ke dalam *furnace* selama 20 menit dengan laju alir Ar diturunkan menjadi 1 liter/menit dan H₂ mulai dialirkan 1 liter/menit. Aliran etanol, Ar, H₂ dan pompa vakum kemudian ditutup dan direaksikan selama

20, 30, dan 40 menit. Analisa dilakukan dengan mengamati foto TEM (*transmission electron microscopy*).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode *chemical vapor deposition* membutuhkan temperatur yang tinggi untuk dapat mendekomposisikan etanol yang berada dalam fase gas untuk dapat bereaksi dengan katalis yang berada dalam fase padat. Karbon *nanotube* terbentuk pada katalis dengan menyusun strukturnya dari etanol sebagai sumber karbon serta bantuan hidrogen sebagai reduktor. Pada suhu 900

$^{\circ}\text{C}$ reaksi dekomposisi etanol menjadi karbon *nanotube* dapat terjadi.

Foto TEM untuk hasil percobaan pada temperatur 900°C pada waktu reaksi 20 menit, 30 menit dan 40 menit ditunjukkan pada gambar 2.

Pada gambar 2(a), yaitu pada waktu reaksi 20 menit, terlihat lingkaran – lingkaran kecil yang berukuran nano di sekitar penyangga katalis silika gel, yang diperkirakan adalah bagian awal karbon *nanotube*.

Kesimpulan ini diperkuat setelah melihat gambar 2(b) yaitu pada waktu reaksi 30 menit. Pada gambar tersebut tampak bahwa lingkaran – lingkaran tersebut semakin banyak dan panjang. Pada gambar 2(d) untuk waktu reaksi yang sama namun dengan pembesaran yang lebih besar (2 kali gambar 2(b)) terlihat bahwa karbon *nanotube* telah terbentuk. Ini menunjukkan waktu reaksi mempunyai pengaruh yang cukup signifikan dalam pembentukan karbon *nanotube*. Dari gambar 2(d) terlihat bahwa karbon *nanotube* yang terbentuk cukup banyak dengan panjang mencapai beberapa centimeter dan diameter luar sekitar 50 nm.

Pada gambar 2(c) terlihat karbon *nanotube* yang tidak terbentuk. Gambar tersebut memperlihatkan beberapa bentuk seperti batuan ukuran kecil dengan dugaan kuat adalah karbon berukuran *nano*. Hal terjadi karena waktu reaksi yang terlalu lama menyebabkan karbon *nanotube* yang telah terbentuk saling berikatan sehingga membentuk karbon *nano* karena kekurangan hidrogen untuk membentuk *nanotube*.

Mekanisme pembentukan karbon *nanotube* secara umum dapat dibagi dua yaitu mekanisme pertumbuhan dasar dan mekanisme pertumbuhan atas. Mekanisme pertumbuhan dasar terjadi jika interaksi antara katalis dengan penyangga katalis cukup kuat sehingga saat karbon *nanotube* terbentuk, katalis tetap berada di dasar penyangga katalis. Berbeda dengan mekanisme pertumbuhan atas yaitu interaksi katalis dengan penyangga katalis tidak terlalu kuat, sehingga katalis ikut naik saat pembentukan karbon *nanotube* yang berakibatnya katalis akan muncul di bagian ujung karbon *nanotube*. Dari gambar 2(a), katalis tidak muncul yang menunjukkan bahwa mekanisme pertumbuhan dasar berlaku untuk sintesis karbon *nanotube* dari etanol dengan katalis Fe/Co dengan penyangga katalis silika.

Karbon *nanotube* yang terbentuk masih mempunyai kekurangan yaitu yield yang masih sedikit. Penelitian lanjutan sangat diperlukan untuk dapat memproduksi karbon *nanotube* dalam skala yang lebih besar.

KESIMPULAN

Pertumbuhan karbon *nanotube* pada metode *chemical vapor deposition* dengan etanol sebagai sumber karbon dalam sintesis karbon *nanotube* merupakan pertumbuhan dasar. Reaksi dijalankan pada temperatur 900°C dan waktu reaksi optimum 30 menit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Ir. Budiarto, M.Sc., APU, (Batan, Jakarta) yang telah membantu penelitian ini dalam analisa hasil dengan *transmission electron microscopy*, serta kepada seluruh mahasiswa dan staf yang tergabung dalam tim penelitian karbon *nanotube* laboratorium Aplikasi Teknik Kimia UNS.

DAFTAR PUSTAKA

- Andrews, R., Jacques, D., Rao, A.M., Derbyshire, F., Qian, D., Fan, X., Dickey, E.C., and Chen, J., 1999, *Continuous Production of Aligned Carbon Nanotubes : A step Closer to Commercial Realization*, Chemical Physics Letters, 303, 467 – 474
- Flahaut, E., Peigney, A., Laurent, Ch., and Rousset, A., 2000, *Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotube – Co – MgO Composite Powders and Extraction of the Nanotubes*, Journal of Materials Chemistry, 10, 249 – 252
- Gulseren, O., Yildirim, T., and Ciraci, S., 2001, *Tunable Adsorption on Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters, 87, 11, 116802-1 – 116802-4
- Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smalley, R. E., 1995, *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*, Chemical Physics Letters 243(1,2), 49 – 54
- Iijima, S., 1991, *Helical Microtubes of Graphitic Carbon*, Nature, 354, 56 – 58
- Khare, R. and Bose, S., 2005, *Carbon Nanotube Based Composites- A Review*, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 4, 1, 31 – 64
- King, R.C.Y. and Roussel, F., 2007, *Transparent Carbon Nanotubes-Based Driving Electrodes for Liquid Crystal Dispersion Display Devices*, Applied Physics A, 86, 159 – 163

- Kitiyanan, B., Alvarez, W.E., Harwell, D.E., and Resasco, D.E., 2000, *Controlled Production of Single-Wall Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of CO on Bimetallic Co – Mo Catalysts*, Chemical Physics Letter, 317, 497 – 503
- Kwon, Y.K., Lee, Y.H., Kim, S.G., Jund, P., Tomanek, D., and Smalley, R.E., 1997, *Morphology and Stability of Growing Multiwall Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters, 79, 2065 – 2068
- Laurent, C., Flohaut, E., Peigney, A., and Rousset, A., 1998, *Metal Nanoparticles for The Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes*, New Journal of Chemistry, 1229 – 1237
- Lee, Y.H., Kim, S.G., and Tomanek, D., 1997, *Catalytic Growth of Single – Wall Carbon Nanotubes : An Ab Initio Study*, Physical Review Letters, 78, 2393 – 2396
- Li, S., 2004, *Carbon Nanotube High Frequency Devices*, Thesis of University of California.
- Maruyama, S., Miyauchi, Y., Edamura, T., Igarashi, Y., Chiashi, S., and Murakami, Y., 2003, *Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes with Narrow Diameter – Distribution from Fullerene*, Chemical Physics Letters, 375, 553 – 559
- Murakami, Y., Chiashi, S., Miyauchi, Y., Hu, M., Ogura, M., Okubo, T., and Maruyama, S., 2004, *Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Films on Quartz Substrates and Their Optical Anisotropy*, Chemical Physics Letters, 385, 298 – 303
- Nguyen, L.H., Phi, T.V., Phan, P.Q., Vu, H.N., Nguyen-Duc, C., and Fossard, F., 2007, *Synthesis of Multi-walled Carbon Nanotubes for NH₃ Gas Detection*, Physica E, 37, 54 – 57
- Nur, A., Jumari, A., Dyartanti, R.D., Paryanto, 2007, *Carbon Nanotube Synthesis for Hydrogen Storage : A Review*, International Symposium Nanotechnology Catalysis, Serpong
- Park, K.A., Seo, K., and Lee, Y.H., 2005, *Adsorption of Atomic Hydrogen on Single Walled Carbon Nanotube*, J. Phys. Chem. B, 109, 8967 – 8972
- Resasco, D.E., Herrera, J.E., and Balzano, L., 2004, *Decomposition of Carbon-Containing Compounds on Solid Catalysts for Single-Walled Nanotube Production*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 4, 1 – 10
- Robertson, J., 2007, *Growth of Nanotubes for Electronics*, Materials Today, 10, 1 – 2, 36 – 43
- Rosen, R., Simendinger, W., Debbault, C., Shimoda, H., Fleming, L., Stoner, B., Zhou, O., 2000, *Application of Carbon Nanotubes as Electrodes in Gas Discharge Tubes*, Applied Physics Letters, 76, 13, 1668 – 1670
- Sealy, C., 2004, *Carbon Nanotubes get Tough Composites*, Materials Today, April, 15
- Takikawa, H., Ikeda, M., Itoh, S., and Tahara, T., 2006, *Method for Preparing Carbon Nano-fine Particle, Apparatus for Preparing The Same and Mono-layer Carbon Nanotube*, United States Patent, No. US 6,989,083 B2
- Telford, M., 2005, *Controlling Carriers in CNT Transistors*, Materials Today, May, 9
- Zheng, B., Li, Y., and Liu, J., 2002, *CVD Synthesis and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes on Aerogel – Supported Catalyst*, Applied Physics A : Science & Processing, 74, 345 – 348