

KARAKTERISASI NANOSTRUKTUR KARBON DARI GRAFIT HASIL MILLING

Yunasfi

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) – BATAN
Kawasan Puspipstek Serpong, Tangerang
E - mail : yunasfi@gmail.com

Masuk tanggal : 14-06-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

KARAKTERISASI NANOSTRUKTUR KARBON DARI GRAFIT HASIL MILLING. Telah dilakukan karakterisasi nanostruktur karbon dari grafit hasil *milling*. Nanostruktur karbon dibuat melalui proses *milling* dengan teknik *high energy milling* (HEM) terhadap serbuk grafit dengan variasi waktu *milling* antara 25 jam sampai 100 jam. Serbuk grafit hasil *milling* kemudian diidentifikasi fasanya dengan metoda difraktometer sinar-x (XRD), ukuran partikel yang terbentuk dengan metoda *particle size analyzer* (PSA) dan diamati secara detail topologinya dengan metoda *transmission electron microscopy* (TEM). Hasil identifikasi fasa terhadap serbuk grafit hasil *milling* menunjukkan bahwa hanya muncul puncak difraksi C(002) dan C(004). Hal ini menunjukkan bahwa struktur grafit masih didominasi oleh fasa heksagonal. Intensitas puncak difraksi ini semakin rendah seiring dengan bertambahnya waktu *milling*. Hasil analisa dengan PSA menunjukkan terbentuknya karbon nanostruktur hasil *milling*, dimana ditunjukkan bahwa ukuran partikel karbon semakin kecil seiring dengan peningkatan waktu *milling*, yaitu dari 540 nm (25 jam) menjadi 190 nm (75 jam). Hasil analisa TEM menunjukkan adanya serat-serat pipih panjang berukuran diameter 10 - 75 nm dan panjang 20 - 200 nm. Kuantitas serat karbon ini semakin banyak seiring dengan peningkatan waktu *milling*. Hal ini menunjukkan bahwa akibat adanya tumbukan antara partikel karbon dengan bola-bola *milling* selama proses *milling* mengakibatkan penghancuran partikel-partikel karbon sampai ke ukuran nano serta pembentukan serat karbon.

Kata kunci : Nanostruktur karbon, High energy milling (HEM), Grafit, TEM

Abstract

CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED CARBON FROM GRAPHITE AS MILLING PRODUCT. Characterization of nanostructured carbon from graphite as milling product of high energy milling (HEM) technique was carried out. Nanostructured carbon was prepared by milling process against the graphite powder with various of milling time between 25 hours up to 100 hours. A milled graphite powder was then identified their phase by using phase identification with x-ray diffractometer methods, formed particle size was measured by particle size analyzer (PSA) and the detail phase including the tophology and measurement of particle size were observed with transmission electron microscopy (TEM) methods. The result of identification phase of the graphite powder milling results showed that the intensity of diffraction peaks which appear only diffraction peaks for carbon C(002) C(004) and C(110), while for other atoms do not identified. This indicates that the graphite structure is still dominated by the hexagonal phase. The intensity of diffraction peaks is lower along with increasing milling time. PSA analysis result shows the formation of carbon nanostructure as the result of milling process, which the carbon particle size decreases with the increasing of milling time; from 540 nm (25 hours) to 190 nm (75 hours). TEM analysis result shows the existence of long small fiber with the size of 10 – 75 nm and the length of 20 – 200 nm. This shows that the result of collisions between particles of graphite powder with milling balls during milling process, resulting in the destruction of the graphite particles until nano size and also in the forming of carbon fiber.

Keywords : Nanostructured carbon, High energy milling (HEM), Graphite, TEM

PENDAHULUAN

Transformasi fasa grafit pada perlakuan mekanik telah diteliti semenjak sebelum

tahun 1950-an^[1]. Juga telah dilaporkan bahwa luas permukaan yang besar pada sampel setelah diproses *milling* dengan *ball milling*^[2]. Tetapi, struktur *nanoporous*

yang dihasilkan oleh *high energy milling* (selanjutnya disingkat dengan HEM) belum sepenuhnya diteliti. Akhir-akhir ini, telah ditemukan bahwa filamen berukuran nano dengan struktur berbentuk pipa (*tubular*) dapat dihasilkan dengan pemanasan karbon yang memiliki struktur tidak teratur atau boron nitrida heksagonal yang sebelumnya diproses *milling* dengan *ball milling*^[3]. Selama *annealing* termal, *nanotube* atau *nanocage* terbentuk dari serbuk yang diproses *milling*. Hal ini merupakan proses pertumbuhan kristal bentuk padat yang sederhana, meliputi reaksi kimia yang esensial dalam banyak metode analisis yang lain^[4-5]. Untuk menjelaskan proses pembentukan *nanotube* selama perlakuan panas, bahan yang diproses *milling* dengan *ball milling* perlu diteliti struktur kristal dan perubahan morfologinya^[6-7].

Y. Chen *et.al.*^[8-9], telah berhasil membuat karbon nanoporous dari grafit dengan metode *ball milling*, dimana setelah grafit diproses *milling* 50 jam diperoleh nanokristal karbon yang didominasi oleh fasa *amorphous*. Struktur yang samapun ditemukan dalam sampel yang diproses *milling* sampai 150 jam, tetapi dengan waktu *milling* yang lebih lama ditemukan adanya bahan pengotor Fe. Pada penelitian ini digunakan metode yang berbeda dengan Y.Chen *et.al.*^[9] yaitu metode HEM. Metode ini merupakan teknik unik dengan menggunakan energi tumbukan antara bola-bola penghancur dan dinding *chamber* yang diputar dan digerakkan dengan cara tertentu. Metode ini dipilih karena dapat mereduksi bahan sampai orde nano (nano partikel) dalam waktu yang relatif singkat dalam kondisi atmosfer pada suhu ruang saat proses *milling*^[10]. Pada penelitian ini akan dipelajari perubahan yang terjadi pada struktur grafit setelah diproses *milling* dengan metode HEM pada berbagai variasi waktu *milling*. Dalam penelitian ini diharapkan terbentuknya karbon dengan struktur nano, ketidakteraturan struktur partikel karbon dan sampel yang berfasa

kristal, yang membedakan dengan sampel hasil *ball milling* yang dilakukan oleh Y. Chen *et.al.*^[8-9]. Penelitian ini merupakan kelanjutan dari penelitian sebelumnya, yang memberikan hasil kesimpulan bahwa proses *milling* dapat menghasilkan ukuran partikel serbuk grafit menjadi lebih kecil bahkan sampai ke ukuran skala nano^[11-12]. Untuk mengetahui terbentuknya nanostruktur karbon setelah proses *milling*, maka pada penelitian kali ini dilakukan analisis fasa dengan metoda XRD, ukuran partikel dengan metoda PSA dan topologi permukaan dengan metoda TEM, serta dilakukan analisis data XRD dengan menggunakan program *Origin* memakai pendekatan *Gaussian*. Diharapkan dari hasil penelitian ini dapat memberikan informasi bagi para peneliti ataupun pihak industri yang akan menggunakan nanostruktur karbon.

PROSEDUR PERCOBAAN

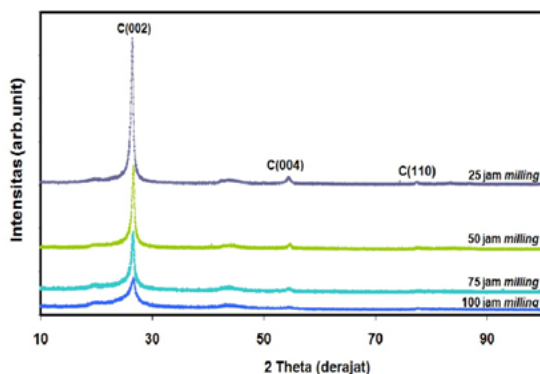
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk grafit (karbon, C) buatan *Merck*, yang memiliki tingkat puritas 99,5 % dengan ukuran 10 μm . Serbuk grafit ditimbang sebanyak 20 gram, kemudian diproses *milling* selama 25, 50, 75 dan 100 jam menggunakan *high energy milling* (HEM), merk *SPEX CertiPrep 8000M Mixer/Mill* yang terpasang di Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN), PTBIN-BATAN. Perbandingan berat bola/berat sampel saat proses *milling* adalah sekitar 3 : 2. Untuk menghindari kerusakan pada alat *milling* akibat peningkatan suhu motor yang terlalu tinggi, maka untuk setiap siklus *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*.

Serbuk grafit hasil proses *milling* ini masing-masing diidentifikasi dengan XRD merek Phillips APD 3520 yang terdapat di Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN) – BATAN. Selanjutnya dilakukan

pengukuran ukuran partikel dengan alat PSA (*particle size analyzer*), Zeta Sizer Nano Series merek Malvern yang terdapat di Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN) – BATAN dan pengamatan topologi dengan metoda TEM, yang terdapat di FMIPA-UGM Yogyakarta. Dengan menggunakan data XRD kemudian dilakukan analisis memakai program *Origin*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Serbuk grafit dalam jumlah yang sama (20 gram) telah diproses *milling* menggunakan teknik HEM temperatur ruang selama 25 sampai 100 jam. Hasil identifikasi serbuk grafit dengan difraksi sinar-x setelah diproses *milling* selama 25 jam sampai 100 jam, diperlihatkan 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), dan tidak muncul fasa-fasa yang lain atau fasa baru. Hal ini menunjukkan bahwa struktur grafit masih didominasi oleh fasa heksagonal^[13]. Teridentifikasinya bentuk *asymmetric* puncak (002) kemungkinan disebabkan karena keberadaan dari fasa karbon amorf. Fasa amorf yang dominan seperti yang terlihat pada pola difraksi sinar-x ini ditemukan dengan jelas sekali pada sampel serbuk grafit yang telah diproses *milling* di atas 50 jam.



Gambar 1. Pola XRD serbuk grafit hasil *milling* dengan variasi waktu antara 25 jam – 100 jam

Pada Gambar 1 juga terlihat bahwa semakin lama serbuk grafit diproses *milling* maka intensitas puncak difraksi semakin berkurang, dan sudut difraksi semakin bergeser ke kanan. Dari hasil analisis data XRD dengan program *Origin* dengan pendekatan *Gaussian Fitting Analysis* terhadap grafit hasil *milling* sehingga dapat diketahui sudut difraksi (2θ) dan nilai lebar setengah puncak difraksi (FWHM) yang ditunjukkan dengan nilai β untuk masing-masing fasa karbon. Data hasil analisis ini diperlihatkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisis data XRD grafit hasil *milling* dengan program Origin

Waktu Milling	hkl	2θ	FWHM (β)	FWHM (radial)
25 jam	C(002)	26,1	0,21	341,143
	C(004)	54,14	0,33	169,278
	C(110)	76,85	0,47	123,944
50 jam	C(002)	26,19	0,31	339,998
	C(004)	54,24	0,41	168,988
	C(110)	77,03	0,51	123,737
75 jam	C(002)	26,22	0,43	339,579
	C(004)	54,5	0,51	168,225
	C(110)	77,16	0,61	123,519
100 jam	C(002)	26,45	0,48	336,817
	C(004)	54,8	0,56	167,380
	C(110)	77,3	0,64	123,335

Data-data dari Tabel 1 ini dimasukkan ke dalam rumus persamaan (1) untuk menghitung nilai regangan kisi (*strains*, η) dan ukuran kristalit (*D*)^[14].

$$\beta \cos \theta / \lambda = 0,94 / D + 2\eta \sin \theta / \lambda \dots\dots\dots (1)$$

Keterangan :

β = lebar setengah puncak difraksi pada FWHM (radian)

θ = sudut *Bragg* (derajat)

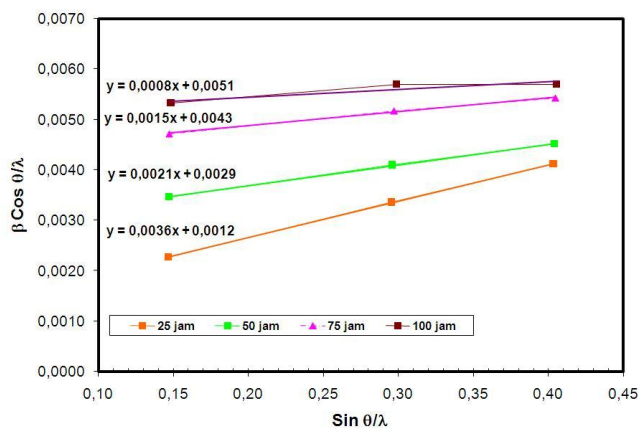
λ = panjang gelombang sinar-X = 1,5406 Å

D = ukuran kristalit (*crystallite size*)

η = regangan kisi (*strain*)

Dengan menggunakan persamaan (1), dibuat kurva antara $\beta \cos \theta / \lambda$ terhadap $\sin \theta / \lambda$. Dari kemiringan kurva linier yang

diperoleh untuk masing-masing waktu proses *milling* maka dapat dihitung regangan kisi (*strains*, η) dan ukuran kristalit (*D*). Kurva linier tersebut ditunjukkan pada Gambar 2, sedangkan Hasil perhitungannya ditunjukkan pada Tabel 2.



Gambar 2. Kurva antara $\beta \cos \theta/\lambda$ terhadap $\sin \theta/\lambda$ serbuk grafit hasil *milling*

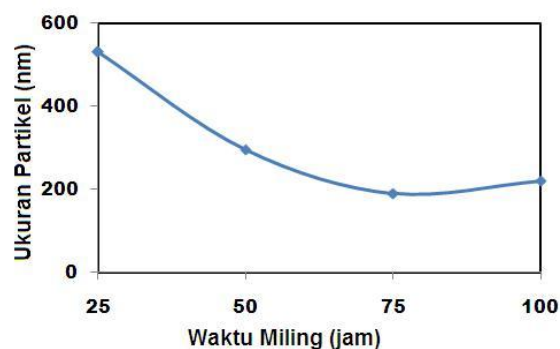
Tabel 2. Data analisis regangan kisi (η) dan ukuran kristalit (*D*) serbuk grafit hasil *milling*

Waktu Milling	Hkl	2θ	β $\sigma\sigma\lambda$ θ/λ	\sin θ/λ	η	<i>D</i> (nm)
25 jam	C(002)	26,1	0,003	0,147	0,004	73,592
	C(004)	54,14	0,0039	0,295		
	C(110)	76,85	0,0045	0,403		
50 jam	C(002)	26,19	0,0039	0,147	0,0021	31,348
	C(004)	54,24	0,0044	0,296		
	C(110)	77,03	0,0047	0,404		
75 jam	C(002)	26,22	0,0042	0,147	0,0015	21,12
	C(004)	54,5	0,0047	0,297		
	C(110)	77,16	0,005	0,405		
100 jam	C(002)	26,45	0,0051	0,148	0,0008	17,482
	C(004)	54,8	0,0053	0,299		
	C(110)	77,3	0,0054	0,405		

Berdasarkan hasil perhitungan ini (lihat nilai *D* pada Tabel 2) diperoleh suatu fenomena bahwa bahwa semakin lama serbuk grafit diproses *milling* dengan teknik HEM maka ukuran kristalit dalam serbuk grafit semakin kecil. Selain itu,

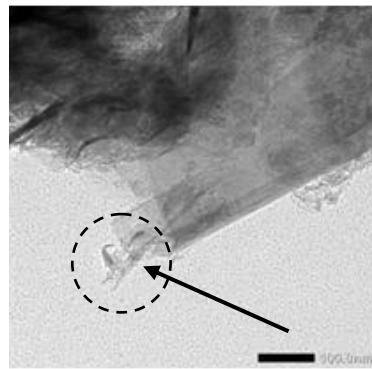
nilai regangan kisi (η) juga menjadi semakin kecil seiring dengan bertambahnya waktu *milling*. Hal ini membuktikan bahwa proses *milling* yang dilakukan terhadap serbuk grafit dapat menimbulkan penghancuran butir-butiran serbuk grafit tersebut akibat terjadinya tumbukan antara serbuk grafit dengan bola-bola *milling*.

Untuk mengetahui lebih jelas penghancuran serbuk grafit selama proses *milling*, maka dilakukan pengukuran partikel grafit dengan alat ukur PSA. Hasil pengukuran dengan PSA menunjukkan bahwa ukuran partikel serbuk grafit menjadi semakin kecil seiring dengan peningkatan waktu *milling*. Ukuran partikel paling kecil diperoleh pada saat waktu *milling* 75 jam dengan ukuran sekitar 190 nm. Sedangkan pada waktu *milling* 100 jam, ukuran partikel grafit menjadi lebih besar yaitu sekitar 220 nm. Hal ini disebabkan terjadinya aglomerasi antar partikel karbon ketika proses *milling* naik mencapai 100 jam. Perubahan ukuran partikel karbon terhadap waktu *milling* ditunjukkan pada Gambar 3.

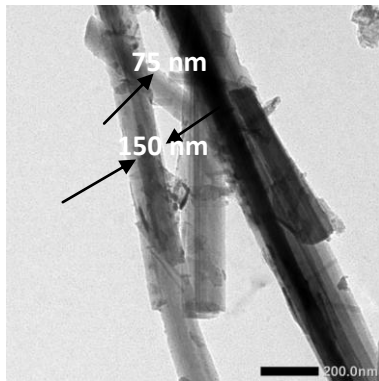


Gambar 3. Kurva ukuran partikel terhadap waktu *milling*

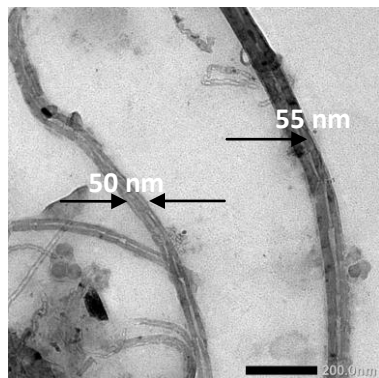
Untuk mengetahui lebih rinci perubahan struktur grafit akibat proses *milling* dengan teknik HEM ini, maka selanjutnya dilakukan analisis dengan metoda TEM. Hasil analisis dengan TEM ditunjukkan pada Gambar 4.



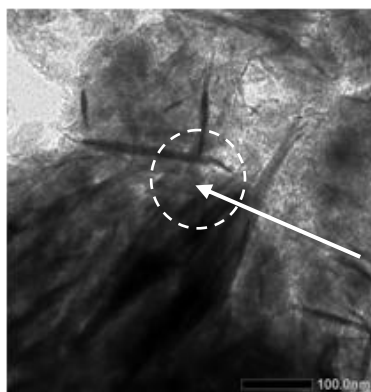
a. 25 jam *milling*



b. 50 jam *milling*



c. 75 jam *milling*



d. 100 jam *milling*

Gambar 4. Karakterisasi TEM nanostruktur karbon dari grafit hasil *milling* 25 – 100 jam

Pada Gambar 4 terlihat bahwa seluruh serbuk hasil *milling* telah didapatkan serat-serat pipih panjang berukuran diameter 10-75 nm dan panjang 50-200 nm, dimana kuantitas serat ini semakin banyak dengan semakin lama proses *milling* dilakukan terhadap bahan grafit. Selain itu, dari karakterisasi TEM ini juga terlihat dengan jelas bahwa ukuran partikel karbon, yaitu bagian yang berbentuk segi empat berwarna hitam keabu-abuan, telah mencapai ukuran skala nano dari yang awalnya berukuran 10 μm . Artinya proses *milling* telah berhasil digunakan untuk mendapatkan nanostruktur karbon yang merupakan salah satu sasaran dari penelitian ini. Untuk proses *milling* selama 50 jam terlihat adanya struktur karbon dalam bentuk tabung. Artinya proses *milling* selama 50 jam berhasil membentuk karbon nanotube dengan ukuran antara 75 nm – 150 nm. Dengan bertambahnya waktu *milling* (sampai 75 jam), struktur karbon nanotube terlihat semakin jelas dengan ukuran yang semakin kecil yaitu sekitar 50 nm. Tetapi dengan penambahan waktu *milling* sampai 100 jam terbentuk gumpalan (aglomerasi), sehingga struktur karbon nanotube saling bertumpuk satu sama lainnya sehingga menjadi tidak jelas. Dari pengamatan TEM diperjelas pula bahwa semakin lama proses *milling* dilakukan, penghancuran terhadap serbuk grafit semakin berjalan, yang ditandai dengan semakin banyak 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.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan ini, maka dapat disimpulkan bahwa proses *milling* dengan teknik HEM terhadap serbuk grafit dapat menimbulkan

penghancuran butiran-butiran serbuk grafit tersebut akibat tumbukan antara serbuk grafit dengan bola-bola *milling*. Berdasarkan hasil analisa data XRD menunjukkan bahwa proses *milling* dengan teknik HEM dapat menghasilkan grafit dengan ukuran kristalit yang lebih kecil, dan ukuran kristalit ini semakin kecil seiring dengan peningkatan waktu *milling*. Hasil analisa dengan PSA menunjukkan bahwa ukuran partikel karbon semakin kecil seiring dengan bertambahnya waktu *milling* (sampai 75 jam), yaitu antara 550 nm – 190 nm, sedangkan untuk proses *milling* selama 100 jam terbentuk gumpalan (aglomerasi), sehingga ukuran partikel karbon menjadi lebih besar (yaitu sekitar 220 nm). Hasil analisa dengan TEM menunjukkan adanya serat-serat pipih panjang berukuran diameter antara 10-75 nm dan panjang 20-200 nm, dan kuantitas serat ini semakin banyak seiring dengan bertambahnya waktu *milling* dilakukan terhadap bahan grafit. Hal ini berarti bahwa proses *milling* telah berhasil dilakukan untuk mendapatkan nanostruktur karbon.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih yang tak terhingga ditujukan kepada Ibu Tria Madesa yang telah membantu dalam preparasi sampel, kepada Bapak Yosef Sarwanto yang telah membantu melakukan karakterisasi dengan metoda XRD, kepada Ibu Grace yang telah membantu melakukan pengukuran dengan PSA dan kepada Ibu Indriana Kartini dari jurusan Kimia, FMIPA-UGM, Yogyakarta yang telah membantu melakukan analisis dengan metode TEM. Penelitian ini dibiayai dari dana DIPA tahun 2010.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kroto H. W., et. al., 1985. „C-60 - Buckminsterfullerene." *Nature*, 318, p. 162-163.
- [2] J. M. Song, et.al., 2004. „Comparison of the Effects of

Sample Preparation Temperation, Milling Time and Carbon Content on soft Ferrite, Hard Ferrite, alnico Magnet EM Wave Absorbers”, *Journal of Korean Physical Society*, Vol. 45 (4), p. 1040-1044.

- [3] Iijima S. 1991. „Helical Microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, 354, p. 56 – 58.
- [4] Peter J. F. Harris., 2004. „Carbon Nanotube Composites”, *International Materials Review*, 49 (1), p. 31-43.
- [5] A. Calka, D. Wexler, *Mechanical Milling Assisted by Electrical Discharge*, (<http://www.nature.com/nature/journal/V419/n6309/full/nature00985.htm>, diakses 4 Juli 2010)
- [6] A M Bondar and I Iordache. 2006. „Carbon/Ceramic Composites Designed for Electrical Application”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 8 (2), p. 631-637.
- [7] S. Cui, et al., “X-Ray Diffraction Studies on Proparation of Carbon Notubes”, (acs.omnibooksonline.com/data/papers/1999_82.pdf., diakses 7 Februari 2011)
- [8] Y. Chen, J. F. Gerald et al. 1999. „Nonoporous Carbon Produced by Ball Milling”, *Appl. Phys. Lett.*, 74, p. 2782 -2784.
- [9] Y. Chen, J. F. Gerald, et al. 1999. „Investigation Nanoporous Carbon Powder Produced by High Energy Ball Milling and Formation of Carbon Nanotube During Subsequent Annealing”, *Materials Science Forum*, 312-314 , p. 375-380.
- [10] Patrice Guay, Bary L S, Alain R. 2004. „On the Control of Carbon Nanostructures for Hydrogen Storage Applications”, *Carbon*, 42, p. 2187-2193.

- [11] Yunasfi, Salim Mustofa. 2009. „Efek Perlakuan Mekanik terhadap Sifat Elektrik Bahan Grafit”, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 10, p. 194–198.
- [12] Salim Mustofa, Yunasfi. 2009. „Pembuatan Karbon berstruktur Nano dengan Metode *High Energy Milling*” *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 10, p. 288–291.
- [13] T. W. Ebbesen. 1994. „Carbon Nanotubes”, *Annu. Rev. Matter. Sci.*, 24, p. 35.
- [14] H. P. Klug and L. E. Alexander. 1954. „*X-Ray Diffraction Procedures*”, John Wiley & Son, New York, pp. 755 – 786.

RIWAYAT PENULIS

Yunasfi, lahir di Padang, 4 Juni 1962, setelah menamatkan Strata-1 (S-1) Kimia FMIPA-UNAND, Padang, Sumatera Barat kemudian mengikuti dan menyelesaikan Strata-2 (S-2) Grad. School of Eng., Dept. of Materials Design Engineering, Kanazawa Institute Of Technology, Japan. Saat ini bekerja sebagai Peneliti di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir BATAN, Puspiptek Serpong BANTEN.

