

PEMANFAATAN TEKNIK HEM UNTUK PENUMBUHAN CNT DARI GRAFIT MENGGUNAKAN Ni SEBAGAI KATALIS

UTILIZATION OF HEM TECHNIQUE FOR GROWTH OF CNT FROM GRAPHITE POWDERS BY USING Ni AS CATALYST.

Yunasfi, P. Purwanto dan Mashadi

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) – BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang -15314

Email : yunasfi@gmail.com, ppurwanto88@gmail.com, mashadi@batan.go.id?

ABSTRAK

Pemanfaatan teknik HEM (*High Energy Milling*) untuk penumbuhan CNT (*carbon nanotube*) dari serbuk grafit dengan menggunakan Ni sebagai katalis. Proses *milling* dilakukan terhadap campuran serbuk grafit dan serbuk nikel (serbuk Ni-C) dengan perbandingan berat 98% : 2%, dengan variasi waktu *milling* antara 25-75 jam. Karakterisasi menggunakan fasilitas PSA (*Particle Size Analyzer*), SAA (*Surface Area Analyzer*), dan TEM (*Transmission Electron Microscope*) serta Raman Spektroskopi yang masing-masingnya untuk mendapatkan informasi tentang ukuran partikel, luas permukaan dan morfologi serta struktur ikatan serbuk hasil *milling*. Hasil analisis serbuk Ni-C dengan PSA dan SAA menunjukkan ukuran partikel paling kecil dan luas permukaan paling besar diperoleh setelah proses *milling* selama 50 jam, masing-masing 80 nm dan 705 m²/g. Pengamatan TEM menunjukkan serbuk-serbuk berbentuk serat pipih dengan kuantitas yang meningkat dengan bertambahnya waktu *milling*. Serat pipih ini merupakan cikal bakal penumbuhan CNT. Serbuk Ni-C hasil *milling* menunjukkan penumbuhan CNT terlihat lebih jelas setelah *milling* selama 50 jam. Hasil analisis dengan Raman Spectroscopy memperlihatkan puncak G band pada bilangan gelombang 1582 cm⁻¹ yang merupakan spektrum untuk struktur sp² dari grafit dan puncak D band pada bilangan gelombang 1350 cm⁻¹ yang mungkin merupakan deformasi struktur grafit. Posisi puncak G band mendekati 1600 cm⁻¹ menjadi bukti perubahan ke grafit nano kristal. Intensitas D band tertinggi ditunjukkan oleh sistem komposit Ni-C hasil proses *milling* selama 50 jam dan hal ini sebagai indikasi bahwa proses *milling* selama 50 jam terhadap sistem komposit Ni-C lebih berstruktur mirip grafit (*graphitic-like material*) dibanding kondisi lainnya dan diprediksi bagus untuk menumbuhkan CNT. Dengan demikian, waktu *milling* yang optimal untuk penumbuhan CNT dari serbuk grafit dengan menggunakan Ni sebagai katalis adalah 50 jam.

Kata kunci : Grafit, CNT, Teknik Milling, Katalis Ni.

ABSTRACT

Utilization of HEM (high energy milling) technique for growth of CNT (carbon nanotube) from graphite powders by using Ni as catalyst was carried out. Milling process performed on a mixture of graphite powder and nickel powder (Ni-C powders) with the ratio of weight percent of 98%: 2%, with a variation of milling time between 25 up to 75 hours. Characterization using PSA (Powder Size Analyzer), SAA (Surface Area Analyzer), TEM (Transmission Electron Microscope) and Raman Spectroscopy performed to obtain information about particle size, surface area, morphology and the structure bonding of the milled powder respectively. The analysis results of Ni-C powders using PSA and SAA showed the smallest particle size and biggest surface area obtained after milling process for 50 hours, i.e. 80 nm and 705 m²/g, respectively. TEM observations revealed formation of flat fibers which quantity increased with increasing milling time. This flattened fiber behave as an initiator for the growth of CNTs. Ni-C

powder milling for 50 hours results more clearly show the growth of CNTs. Analysis by Raman Spectroscopy showed two bands at 1582 cm^{-1} as a peak of G band and at 1350 cm^{-1} as a peak of D band. These spectra are typical for sp^2 structure. The position of G band peak is close to 1600 cm^{-1} as the evidence of a change to nano-crystalline graphite. The highest intensity of D band shown in the milling process for 50 hours, which indicates that this milling time produces more graphite-like structure compared to other conditions, and is predicted good for growing CNTs.

Keywords : Graphite, CNT, Milling Technique, Ni Catalytic.

Diterima (received) : 04 Maret 2016, Direvisi (reviewed) : 15 Maret 2016,
Disetujui (accepted) : 01 April 2016

PENDAHULUAN

Carbon nanotube (CNT) adalah lembaran kristal grafit yang tergulung menjadi bentuk silinder yang mulus. Sejak ditemukannya oleh Iijima pada tahun 1991, CNT telah menjadi perhatian yang menarik bagi peneliti di seluruh dunia karena sifat kimia, elektronik, termal, mekanik, optik dan listriknya yang luar biasa¹⁻³. 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 *chirality*-nya (posisi CNT dilihat dari sisi diagonal).

Pengembangan metode untuk sintesis CNT dengan kualitas yang bagus membutuhkan pemahaman yang rinci tentang mekanisme pembentukan CNT⁴. Pemahaman tentang mekanisme pembentukan sangat penting untuk mengontrol proses penumbuhan dan untuk mengoptimalkan produksi *nanotube* yang berkualitas tinggi.

Berbagai metode telah dikembangkan untuk memproduksi CNT, seperti *arc discharge* listrik, *laser ablation* target karbon, dan *chemical vapor deposition* (CVD), serta sintesis elektrokimia dan pirolisis benzena dengan adanya hidrogen¹⁻⁴. Namun metode-metode tersebut membutuhkan bahan baku kimia yang banyak dan biaya mahal. Dengan pengembangan teknologi, maka telah dikembangkan metode *milling*, yang merupakan cara yang efektif dan murah untuk mempersiapkan grafit nanopartikel dan struktur nanokristalin untuk menghasilkan luas permukaan grafit yang tinggi dan dapat digunakan sebagai langkah awal untuk membentuk atom karbon bebas dan struktur nukleasi, yang memiliki peran penting untuk pembentukan CNT⁴. Hanya tiga logam yaitu nikel, besi dan kobalt yang dapat digunakan sebagai katalis logam murni untuk

penumbuhan CNT, namun partikel katalis yang paling baik untuk penumbuhan CNT adalah partikel nikel⁵. Nanokomposit dan nanostruktur karbon yang mengandung partikel katalis magnetik berukuran nanometer menunjukkan sifat dari kedua unsur, yaitu listrik dan magnetik serta pengkonduksi, telah terbukti menjadi bahan yang berguna untuk melindungi aplikasi elektromagnetik dalam bentuk lapisan tipis atau film^{6,7}. Bahan komposit nikel-karbon mendapat perhatian besar karena aplikasinya dalam berbagai bidang, khususnya dalam penumbuhan kawat karbon berukuran nano dan *nanotube*. Nanokomposit Ni-C digunakan sebagai gasifikasi hidrotermal senyawa organik. Aplikasi lainnya adalah dalam perangkat elektrokimia sebagai sensor dan elektroda, atau penyimpan hidrogen. Persyaratan utama adalah karbon yang memiliki porositas tinggi, luas permukaan yang besar, dan densitas tinggi dari cacat permukaan⁸.

Berbagai metode telah dikembangkan untuk membuat CNT seperti *arc discharge* listrik, *laser ablation* target karbon, dan *chemical vapor deposition* (CVD), serta sintesis elektrokimia dan pirolisis benzena dengan adanya hidrogen⁹. Namun metode-metode tersebut membutuhkan bahan baku kimia yang banyak dan biaya mahal. Dengan pengembangan teknologi, maka telah dikembangkan metode *milling*, yang merupakan cara yang efektif dan murah untuk mempersiapkan grafit nanopartikel dan struktur nanokristalin untuk menghasilkan luas permukaan grafit yang tinggi dan dapat digunakan sebagai langkah awal untuk membentuk atom karbon bebas dan struktur nukleasi, yang memiliki peran penting untuk pembentukan CNT¹⁰. Peneliti sebelumnya melaporkan bahwa grafit yang diproses *milling* dengan teknik *Ball Milling* belum menghasilkan CNT, dan CNT akan tumbuh pada proses pemanasan berikutnya. Pemanasan langsung serbuk grafit tanpa

proses *milling* tidak menyebabkan struktur grafit berubah menjadi CNT karena grafit sangat stabil sehingga diperlukan proses *milling* agar ikatan kovalen grafit menjadi cacat. Jadi peran *milling* ini adalah disamping untuk menciptakan prekursor yang mengandung struktur nukleasi dan atom karbon bebas, juga memperkecil ukuran partikel karbon, yang menjadi salah satu faktor penting untuk pembentukan CNT⁸⁻¹⁰. Pada penelitian sebelumnya telah dilaporkan bahwa serbuk grafit yang diproses dengan teknik *High Energy Milling* (HEM) memiliki ukuran semakin kecil sampai ukuran nanometer seiring dengan semakin lamanya proses *milling*. Ini berarti bahwa karbon struktur nano telah terbentuk melalui proses *milling* dengan teknik HEM¹¹⁻¹².

Pada penelitian sebelumnya telah dilaporkan bahwa campuran serbuk grafit (98 %) dan nikel (2%) setelah proses *milling* selama 50 jam menunjukkan sifat listrik dan magnet paling tinggi¹³. Sedangkan dalam makalah ini dibahas proses penumbuhan CNT dari serbuk grafit menggunakan teknik HEM dengan menambahkan serbuk nikel sebagai katalis. Diharapkan dari hasil penelitian ini dapat memberikan informasi dalam pemanfaatan teknik *milling* untuk menghasilkan CNT.

BAHAN DAN METODE

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah campuran serbuk grafit dan nikel dengan perbandingan berat 98% : 2% (yang selanjutnya disebut dengan Ni-C¹³).

Campuran serbuk grafit hasil proses *milling* ini masing-masing dilakukan analisis ukuran partikel dengan PSA, luas permukaan dengan SAA dan pengamatan struktur ikatan dengan spektroskopi *Raman* merek Senterra, Bruker yang dilakukan di Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN), PTBIN – BATAN, dan pengamatan struktur mikro dengan metoda TEM merek JEOL dilakukan di Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Campuran serbuk grafit dan Ni (2% berat Ni) dengan berat total 20 gram telah diproses *milling* menggunakan teknik HEM pada suhu ruang dengan variasi waktu *milling* antara 25 jam sampai 75 jam. Untuk mengetahui perubahan yang terjadi pada serbuk Ni-C selama proses *milling* dengan teknik HEM maka dilakukan analisis ukuran partikel

dengan alat PSA. Hasil pengukuran ini ditunjukkan pada Tabel 1. Terlihat bahwa serbuk Ni-C setelah proses *milling* menunjukkan ukuran partikelnya menjadi lebih kecil, dan semakin kecil seiring dengan peningkatan waktu *milling* sampai 50 jam, yaitu sekitar 80 nm. Bila dibandingkan dengan ukuran serbuk Ni-C sebelum diproses *milling* masing-masing berukuran 10 μm (sesuai dengan spesifikasi dari pabrik), maka proses *milling* dapat mengkasikan ukuran partikel menjadi lebih kecil. Sedangkan pada waktu *milling* 75 jam, ukuran partikel Ni-C menjadi lebih besar yaitu sekitar 125 nm. Hal ini disebabkan terjadinya aglomerasi serbuk Ni-C ketika proses *milling* mencapai 75 jam.

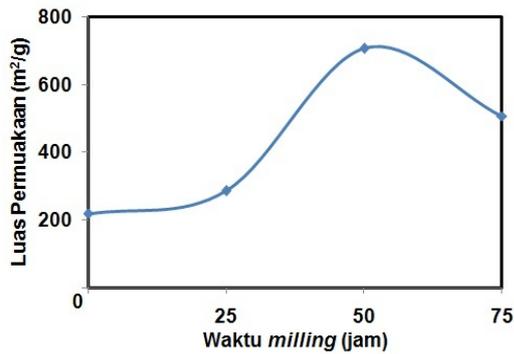
Tabel 1.

Ukuran partikel serbuk Ni-C hasil *milling* selama 25 – 75 jam.

Waktu <i>milling</i> (jam)	Ukuran partikel (nm)
25	453.2
50	80.3
75	125.5

Fenomena mengecilnya ukuran partikel serbuk Ni-C selama proses *milling* dengan teknik HEM disebabkan oleh adanya tumbukan antara bola-bola *milling* dan serbuk Ni-C serta tumbukan serbuk Ni-C ke dinding *via* oleh bola-bola *milling* yang terjadi berulang-ulang sehingga terjadi proses penghancuran serbuk Ni-C menjadi lebih kecil¹⁴. Proses *milling* serbuk Ni-C dengan teknik HEM diperoleh waktu *milling* yang optimum pada 50 jam, yang ditunjukkan dengan ukuran partikel paling kecil yaitu mencapai skala nanometer.

Hasil analisis luas permukaan serbuk Ni-C hasil *milling* pada variasi waktu antara 0 – 75 jam ditunjukkan pada Gambar 1. Serbuk Ni-C sebelum proses *milling* memiliki luas permukaan sekitar 217 m^2/g dan setelah proses *milling* maka luas permukaan menjadi meningkat. Luas permukaan semakin meningkat seiring dengan penambahan waktu *milling* sampai 50 jam yaitu mencapai sekitar 705 m^2/g . Peningkatan waktu *milling* sampai 75 jam, luas permukaan menjadi lebih kecil yaitu sekitar 605 m^2/g . Kemungkinan proses *milling* yang dilakukan selama 75 jam telah terbentuk gumpalan (aglomerasi) serbuk sehingga ukuran serbuk menjadi lebih besar dan luas permukaan menjadi lebih kecil.

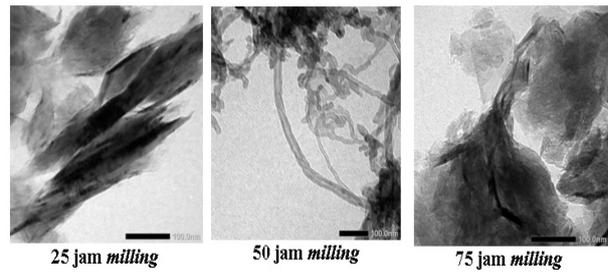


Gambar 1.

Kurva luas permukaan serbuk Ni-C hasil *milling* selama 0 - 75 jam.

Ni-C selama proses *milling*, maka terjadi penghancuran partikel serbuk sehingga partikel serbuk menjadi semakin kecil dan luas permukaannya semakin besar. Serbuk Ni-C yang diproses *milling* dengan teknik HEM diperoleh waktu *milling* yang optimum pada 50 jam, yang ditunjukkan dengan ukuran partikel paling kecil sedangkan luas permukaannya paling besar.

Untuk mengetahui lebih rinci perubahan struktur campuran serbuk Ni-C akibat proses *milling* dengan teknik HEM, selanjutnya dilakukan analisis dengan metoda TEM. Hasil analisis dengan TEM ditunjukkan pada Gambar 2. Pada Gambar 2 terlihat bahwa campuran serbuk Ni-C hasil *milling* dengan variasi waktu antara 25-75 jam telah didapatkan serat-serat pipih panjang, yang merupakan cikal bakal pembentukan CNT. Hasil pengamatan dengan TEM ini juga terlihat dengan jelas bahwa struktur skala nano telah tercapai, yang awalnya berukuran 10 μm . Artinya proses *milling* telah berhasil dilakukan untuk mendapatkan CNT. TUBE yang dimaksud adalah struktur yang seperti pipa, silinder panjang yang memiliki rongga (lubang) di tengahnya^{1,15)}. Hasil pengamatan TEM ini dapat diketahui pula bahwa selama proses *milling* telah terjadi penghancuran terhadap serbuk komposit Ni-C, 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 HEM¹⁶⁾..



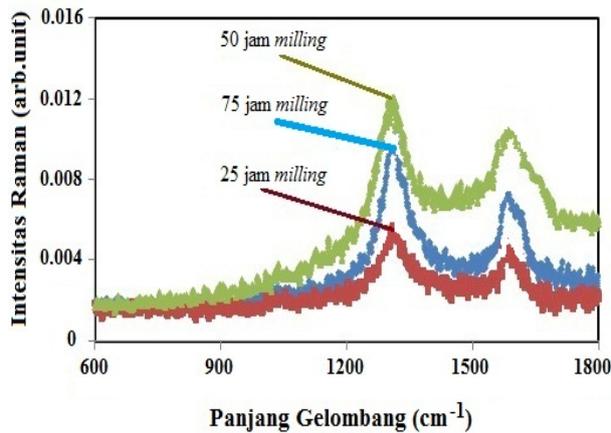
Gambar2.

Citra TEM untuk Ni-C hasil *milling* selama 25- 75 jam

Serat pipih panjang terlihat dengan jelas pada proses *milling* selama 50 jam, sedangkan untuk proses *milling* lainnya menunjukkan serat pipih panjang sangat kecil dan saling bertumpukan dan lebih pendek. Hal ini dapat disimpulkan bahwa proses *milling* selama 50 menunjukkan waktu yang paling optimal untuk sistem NiC. Serat pipih panjang ini menunjukkan telah terbentuknya CNT selama proses *milling*¹⁵⁾, dimana Ni sebagai partikel katalis penumbuh CNT. Dengan demikian, metode *milling* dengan teknik HEM menggunakan katalis Ni merupakan metode yang sangat efektif dan murah untuk mendapatkan struktur CNT.

Struktur nanopartikel dengan luas permukaan grafit yang tinggi dapat digunakan untuk membentuk atom-atom karbon bebas dan struktur nukleasi. Seiring dengan transfer panas akibat tumbukan energi tinggi tersebut, maka atom-atom karbon bebas terdifusi dan mengalami segregasi pada partikel katalis membentuk lajur-lajur selaras dengan ukuran nanopartikel katalisnya seperti yang diperlihatkan pada Gambar 3.

Untuk mengetahui deformasi ikatan dalam struktur komposit Ni-C setelah proses *milling* dengan variasi waktu *milling* antara 25-75 jam, maka dilakukan analisis dengan metoda spektroskopi Raman. Spektrum utama Raman untuk karbon disebut puncak G (*graphite band*) dan D (*disorder band*) yang terdapat pada 1350 cm^{-1} dan 1600 cm^{-1} untuk eksitasi visibel¹⁷⁾. Raman spektroskopi cocok untuk mendiagnosis struktur mikroskopik dari berbagai bentuk karbon yang berbeda¹⁸⁾. Hasil pengukuran Raman terhadap sampel komposit Ni-C dengan variasi waktu *milling* dari 25 jam hingga 75 jam ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Spektrum Raman komposit Ni-C hasil *milling*

Dari hasil pengukuran Raman menunjukkan bahwa lamanya proses *milling* dapat mempengaruhi perbandingan intensitas D band dan G band. Untuk proses *milling* selama 50 jam diperlihatkan perbedaan intensitas yang signifikan dibanding waktu *milling* lainnya. Selain itu, Gambar 3 menunjukkan bahwa intensitas D band adalah pada 1350 cm^{-1} dan G band adalah pada 1582 cm^{-1} . G band menunjukkan kristal grafit berstruktur sp^2 , sedangkan peningkatan intensitas D band menunjukkan peningkatan ketidakteraturan struktur karbon¹⁷⁾. Rasio intensitas D band (I_D) dan G band (I_G) menunjukkan perbedaan sifat material karbon. Data intensitas I_D dan I_G serta rasio I_D/I_G ditunjukkan pada Tabel 2, terlihat bahwa spektrum Raman dengan rasio I_D/I_G dari komposit Ni-C tidak berbeda secara signifikan untuk semua waktu proses *milling*. Sedangkan untuk proses *milling* selama 50 jam, rasio I_D/I_G relatif lebih tinggi yang menunjukkan adanya karakteristik struktur karbon lain, yang spektrum Ramannya identik dengan spektra raman CNT^{18,19)}.

Intensitas I_D dan I_G serta rasio intensitas I_D/I_G tertinggi ditunjukkan pada proses *milling* selama 50 jam, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1. Hal ini menunjukkan bahwa proses *miling* selama 50 jam menghasilkan CNT berstruktur mirip grafit (*graphitic-like diamond*) sehingga diprediksi lebih bagus untuk menumbuhkan CNT dibanding dengan waktu *milling* lainnya.

Tabel 2. Data intensitas Raman komposit Ni-C hasil *milling*

Waktu Milling	I_D	I_G	I_D/I_G
25 jam	0,00515	0,00423	1,2175
50 jam	0,01221	0,00998	1.2235
75 jam	0,00951	0,00783	1,2146

SIMPULAN

Telah diperoleh data tentang penumbuhan *Carbon Nanotube* (CNT) dari nanokomposit Ni-C dengan teknik *milling* energi tinggi. Hasil analisis ukuran partikel dan luas permukaan diperoleh bahwa waktu *milling* yang paling optimal untuk serbuk Ni(2%)-C(98%) adalah 50 jam, yang ditunjukkan dengan ukuran partikel paling kecil (sekitar 80 nm) dan luas permukaan paling besar (sekitar $705\text{ m}^2/\text{g}$). Pengamatan struktur mikro dengan TEM memperlihatkan bahwa CNT telah terbentuk, dan terlihat dengan jelas pada sampel hasil *milling* selama 50 jam. Hasil analisis Raman menunjukkan bahwa lamanya proses *milling* terhadap komposit Ni-C dapat mempengaruhi perbandingan intensitas D band dan G band, tetapi tidak memperlihatkan perbedaan rasio intensitas yang signifikan. Intensitas I_D dan I_G serta rasio intensitas I_D/I_G tertinggi ditunjukkan pada proses *milling* selama 50 jam, yaitu . sekitar 1,22. Hal ini menunjukkan bahwa proses *milling* selama 50 jam menghasilkan CNT berstruktur mirip grafit (*graphitic-like diamond*), sehingga diprediksi waktu yang optimal untuk menumbuhkan CNT.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini di danai dari DIPA PSBM-BATAN tahun anggaran 2011-2013, kode anggaran 004.001.032 dengan judul kegiatan Litbang Bahan GMR untuk Biosensor. Tak lupa kami mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada pihak-pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Guler O. dan Evin E., "Carbon Nanotube Formation by Short Time Ball Milling and Annealing of Graphite", *J. Optoelectron. Adv. Mater. , Rapid Commun.*, No.6 th. 2012, hal. 183 – 187.
2. Park S. Y., et. al., "Growth of Carbon Nanotube Using Nanocrystalline Carbon Catalyst", *Applied Surface Science*, Vol. 255, th. 2009, hal. 6018.
3. Somnath Bhattacharyya, S. J. Henley, D. Lock, N. P. Blanchard, and S. R. P. Silva, "Semiconducting Phase of Amorphous Carbon-Nickel Composite Film", *Appl. Phys. Lett* No. 89 th. 2006, hal. 022113(13)
4. Nasibulin, G. A., Pikhitsa V. P., Queipo P., Choi M. and Kauppinen I. E., "Investigation of Mechanism of Carbon Nanotube Growth" *Phys. Stat. Sol. B* Vol. 243 th 2006, hal. 3095–3100.
5. Huang Z. P., et. al., "Effects of Nickel, Iron and Cobalt on Growth of Aligned Carbon Nanotubes", *Appl. Phys. A.*, No. 74, Th. 2002, hal. 387–391.
6. T. Iwasaki, S. Mejima, T. Koide, R. Morikane, H. Nakayama, "Vertically aligned carbon nanotube growth from Ni nanoparticles prepared by ion implantation", *Diamond & Related Materials*, No. 17, Th. 2008, hal. 1443–1446
7. Avasthi D. K. and Pivin J. C., "Ion Beam Synthesis of Nanostructures", *Current Science*, No. 98, th. 2010, hal. 780– 790.
8. Afanasova I. M., et. al., "Expanded Graphite as a Support for Ni/Carbon Composites", *Carbon*, No. 47, th. 2009, hal. 513 – 518.
9. Calka A., "Rapid Synthesis of Functional Materials by Electronic Discharge Assisted Mechanical Milling", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, No. 18, th. 2008, hal. 398–402.
10. WONG S. C., et. al., "Materials Processes of Graphite Nanostructure Composites Using Ball Milling", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, No. 20, (2006), pg. 159-156.
11. Chen Y., "Solid-state Formation of Carbon Nanotubes", In: L. Dai, editor. *Carbon Nanotechnology*, UK; Elsevier; th. 2006, hal.53-8.
12. Salim Mustofa dan Yunasfi, "Pembuatan Karbon berstruktur Nano dengan Metode High Energy Milling", *Jurnal Sains Materi Indonesia*, PTBIN-BATAN, No. 10, th 2009, hal. 288 – 291.
13. Yunasfi, "Efek Waktu Milling terhadap Sifat Magnetik Nanokomposit Ni-C", *Instrumentasi*, No. 37, th. 2013, hal. 19-24.
14. Yunasfi, Salim Mustofa dan Muflikhah, "Penumbuhan Karbon Nanotube dengan Teknik Milling Menggunakan Fe Sebagai Katalis Penumbuh", *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Vol. 14, th 2012, hal. 29-33.
15. Li L. J., et. al., "Carbon Nanotubes Produced During High Energy Ball Milling Process", *Scripta Mat.*, No. 54, th. 2006, 93-97.
16. Songsasen A. and Paigreethaves P., "Preparation of Carbon Nanotubes by Nickel Catalyzed Decomposition of Liquefied Petroleum Gas (LPG)", *J. Nat. Sci.*, No. 35, th 2001, hal. 354 - 359
17. Andrea C. Ferrari, "Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects", *Solid State Communications*, Vol. 143, th. 2007, hal. 47–57.
18. Raites Y., et. al., "Raman Spectroscopy of Carbon Dust Samples from NSTX", Princeton Plasma Physics Laboratory Report, February 2008.
19. Antunes F. E., et. al., "Comparative Study of First- and Second-order Raman Spectra of MWCNT at Visible and Infrared Laser Excitation", *Carbon*, No. 44, th. 2006, hal. 2202–2211.