

EFEKTIVITAS PEMUTUSAN *MULTIWALLED CARBON NANOTUBES* (MWNT) DENGAN MENGGUNAKAN *HIGH ENERGY MILLING* DAN *CONVENTIONAL BALL MILLING*

Nono Darsono

Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI
Komplek Puspiptek Gd 474 Serpong, Tangerang, Banten

ABSTRACT

The cutting efficiency of MWNTs was compared systematically between conventional ball milling and high-energy milling. The efficiency of both processes was evaluated in term of dispersion properties, aggregates size evolution, and degree of crystallinity. Two-hour high-energy milling produced a large portion of MWNTs smaller than 150 nm, while even 120-hour ball milling struggled to achieve smaller than 300 nm. It was revealed by the significantly viscosity value. Since the high-energy milling viscosity was much higher than ball milling, 2-hours high energy milling exhibited lower damage on the MWNTs thread than the 120-hours ball milling according to the I_g/I_d ratio and values of raman spectra were 3.63 and 2.81 for high energy milled and ball milled respectively.

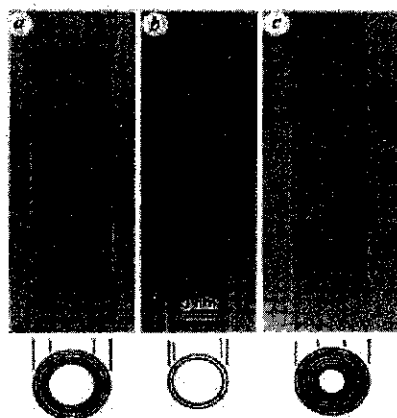
Keywords: *High-energy milling, Raman, cristallinity, MWNTs, Efficiency*

PENDAHULUAN

Carbon nanotubes (CNT) merupakan salah satu contoh material berukuran *nano* yang memiliki aspek rasio yang sangat besar (l/d) dengan karakteristik yang luar biasa dan sangat menarik serta dapat digunakan untuk berbagai aplikasi praktis¹ seperti elektronik, medis, dan struktural.

Sifat fisis CNT tergantung pada proses pembuatan. Sebagai contoh, proses *Chemical Vapor Deposition* (CVD) menghasilkan CNT yang berbentuk *agglomerate*, *entanglement*, dan umumnya berjenis CNT dengan dinding yang banyak atau *multiwall carbon nanotubes* (MWNT)². Pada Gambar 1 diperlihatkan jenis CNT berdasarkan jumlah dinding yang dihasilkan.

Tantangan dalam riset dan pengembangan CNT adalah bagaimana pemutusan CNT dan menghasilkan *individual* CNT yang dapat terdispersi dalam media pelarut. Pemutusan aglomerasi CNT dapat dilakukan dengan metode kimia maupun mekanis seperti: ultrasonikasi³, *ball milling*⁴, *vibration ball mill*⁵ atau *two-roller mill*⁶.



Gambar 1. Tipe CNT (a) dan (c) *multiwalled carbon nanotubes* (MWNT) dan (b) *single walled carbon nanotubes* (SWNT)¹

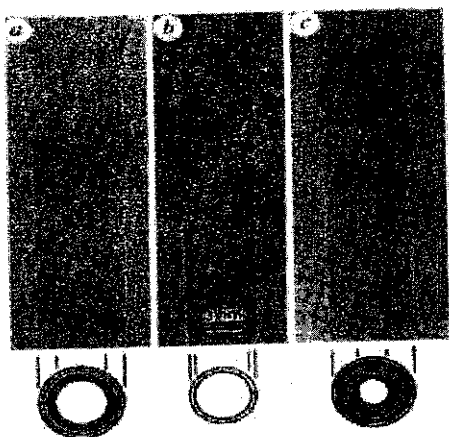
Untuk metode *ball milling* dibutuhkan waktu lebih dari 100 jam untuk dapat mendapatkan ukuran CNT sebesar 200–300 nm^{7,8}. Sedangkan untuk *modern high energy milling* yang dilengkapi dengan *high speed rotor* terbukti efektif meningkatkan proses *milling* tersebut. Hal ini disebabkan karena energi yang besar dan pemakaian media *grinding* berukuran kecil yaitu dengan diameter 0,02–0,8 mm. Akan

tetapi, saat ini belum ada penjelasan mengenai pemakaian *high energy milling* untuk memutus CNT⁹.

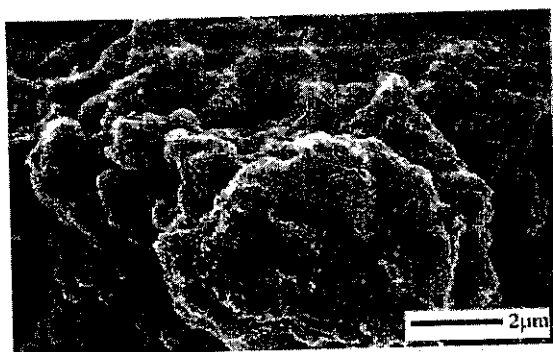
Dalam makalah ini akan dibahas tentang pemotongan CNT dengan menggunakan *high-energy milling* dan membandingkan efektivitasnya secara sistematis dengan *conventional ball milling*.

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan CNT (CMP-310F Illjin Nanotech. Japan) dengan tipe *multiwalled carbon nanotubes* (MWNT) yang dihasilkan dari proses *chemical vapor deposition*. Morfologi diperlihatkan pada gambar 1 dan data karakteristik fisis diberikan pada gambar 1.



Gambar 1. Tipe CNT (a) dan (c) *multiwalled carbon nanotubes* (MWNT) dan (b) *single walled carbon nanotubes* (SWNT)¹



Gambar 2. Morfologi CMP 310F MWNT

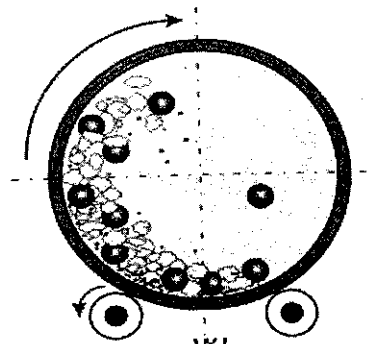
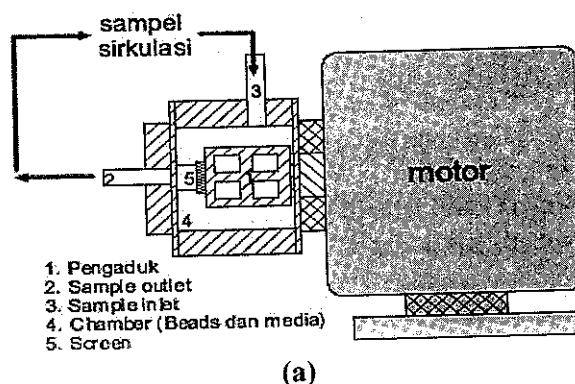
Table 1. Data Karakteristik CMP 310F MWNT

Diameter	3 ~ 5 nm
Panjang	10 ~ 20 μm
Specific surface area	797 m ² /g

Dari Gambar 2 diperlihatkan struktur CNT yang berbentuk aglomerat. Struktur ini umumnya dinamakan sebagai *spaghetti liked structures*. Sedangkan pelarut yang digunakan adalah *texanol* (Sigma Aldrich-USA) dan *dispersant* yang digunakan adalah BYK P-104 (BYK chemie inc.- USA) dari jenis senyawa *unsaturated polycarboxylic*.

Kemudian, serangkaian eksperimen dilakukan untuk membandingkan efisiensi *milling* antara *high-energy milling* dan *ball milling*. tujuh gram MWNTs dicampurkan dengan 20 % berat *dispersant* terhadap CNT di dalam 350 gram *texanol* untuk menghasilkan 2 % berat *slurry* MWNTs terhadap *texanol*.

Ball milling dilakukan dalam 500 cc botol *polypropylene* dengan media *grinding* ZrO₂ berukuran 2 mm selama 120 jam. dua jam *high-energy milling* dilakukan dengan komposisi *slurry* yang sama. Mesin *high-energy milling* (MiniCer Netzsch, Germany) digunakan dengan menambahkan 0,8 mm media *grinding* ZrO₂. Sampel digerus secara simultan dengan kecepatan rotor 2000 rpm. Pada Gambar 3 diperlihatkan skematis dari kedua proses tersebut.



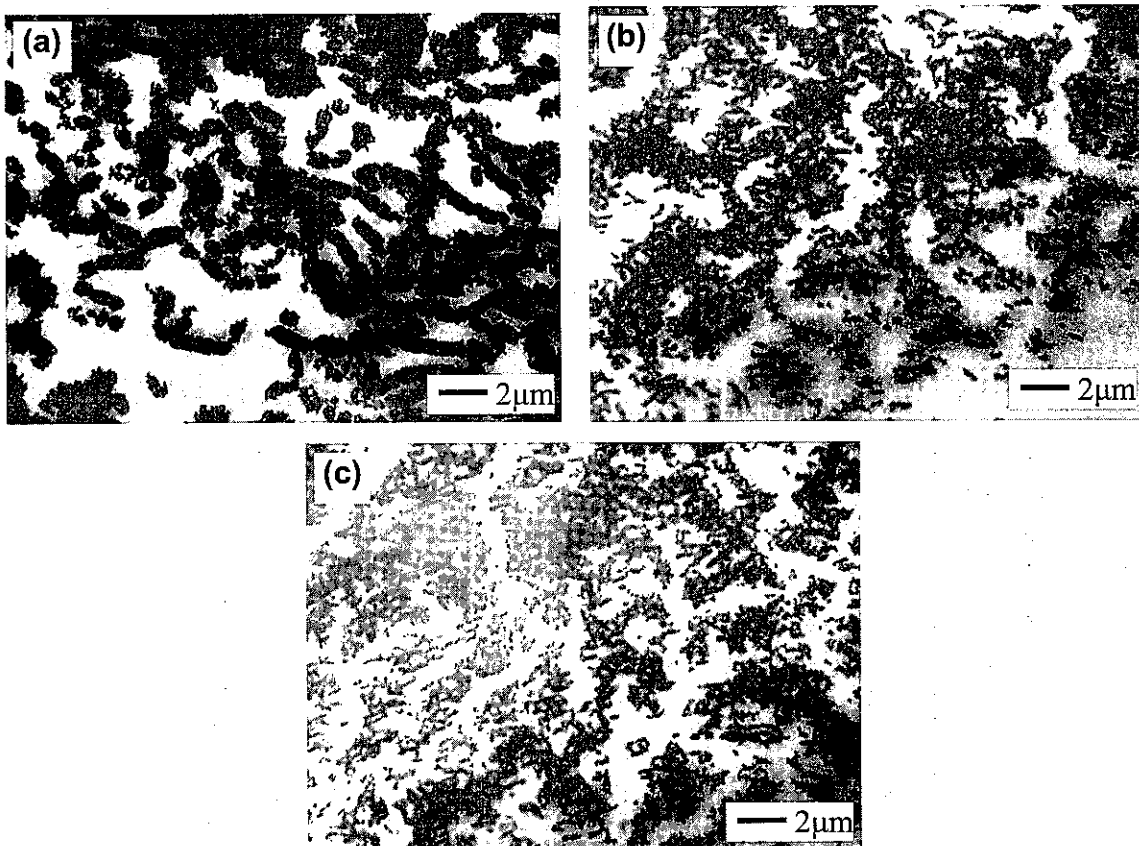
Gambar 3. Skema proses (a) *high energy milling* dan (b) *conventional ball milling*

Pengambilan sampel dilakukan dengan selang waktu tertentu selama proses masih berlangsung untuk pengkarakterisasian. Pengamatan morfologi fisik MWNT dilakukan dengan menggunakan *field emission scanning electron microscope* (FESEM: S-4100, Hitachi) dan *high resolution TEM* (HRTEM H-7600, Hitachi). Tingkat dispersi MWNT diukur dengan mengamati agregat MWNT dalam larutan dan viskositas masing-masing sampel. Pengamatan agregasi CNT dilakukan dengan menggunakan mikroskop optik berkamera (ICS 305B, Sometech, Korea). Pengamatan sifat *rheology* dengan menggunakan *viscometer cone-type* (LV DV-II+, Brookfield, MA, USA). Distribusi ukuran agregat MWNT diukur menggunakan zeta potensial dan analisis ukuran partikel (PSA: Zetasizer Nano ZS, Malvern). Sedangkan untuk mengukur tingkat kristalinitas MWNT digunakan *X-ray Diffraction* (XRD RINT 2000, Rigaku dengan memakai Cu K_α -lines) dan Raman spektroskopi (FRA 106/S, Bruker optics, Germany).

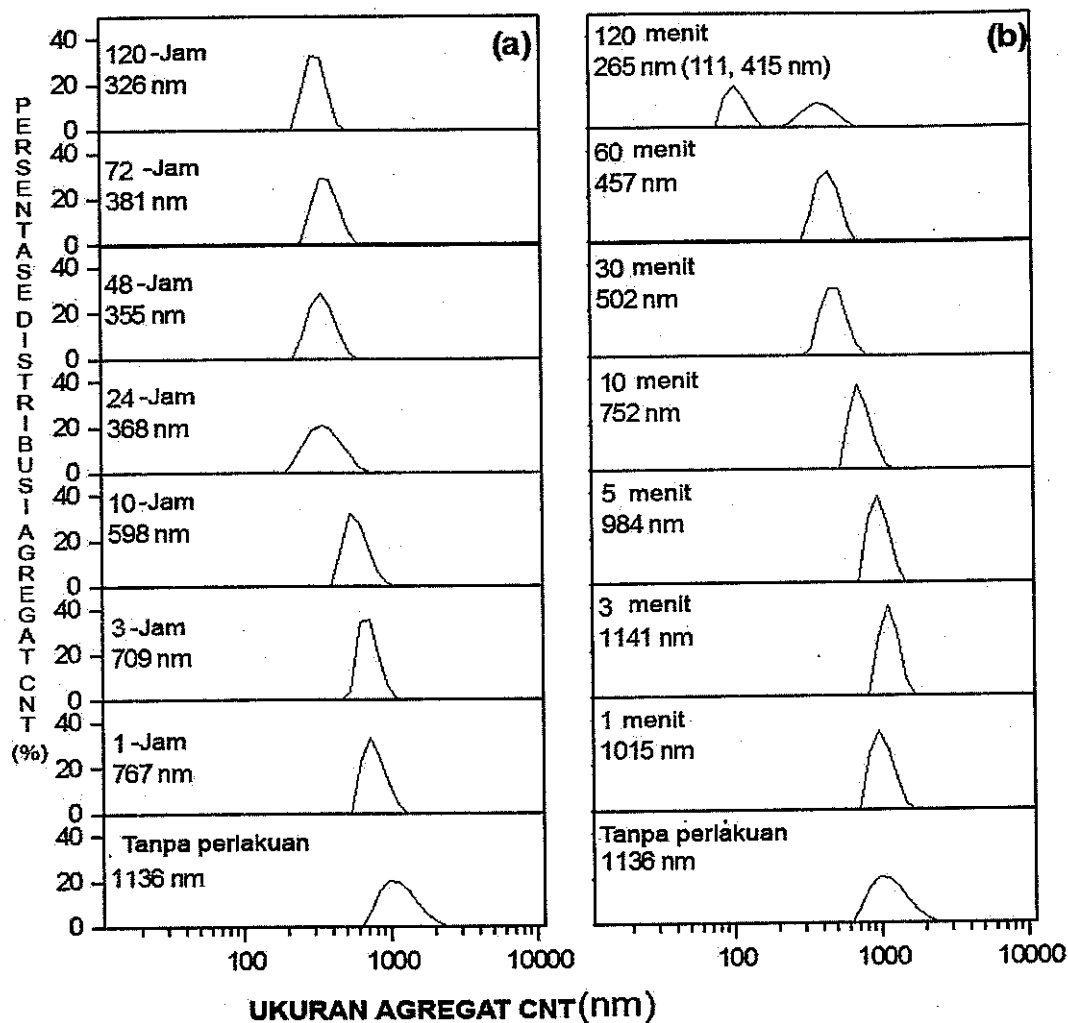
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada Gambar 4 diperlihatkan morfologi agregat MWNTs dalam pelarut *texanol* dengan menggunakan mikroskop optik setelah bermacam perlakuan: (a) 10 menit ultrasonikasi, (b) 120 jam *ball milling*, dan (c) 2 jam *high-energy milling*. Dari gambar terlihat bahwa sampel yang mengalami *milling* terlihat lebih terdispersi dibandingkan sampel dengan hanya ultrasonikasi. Hal ini diperkuat oleh perhitungan distribusi ukuran agregat CNT dengan menggunakan analisis ukuran partikel.

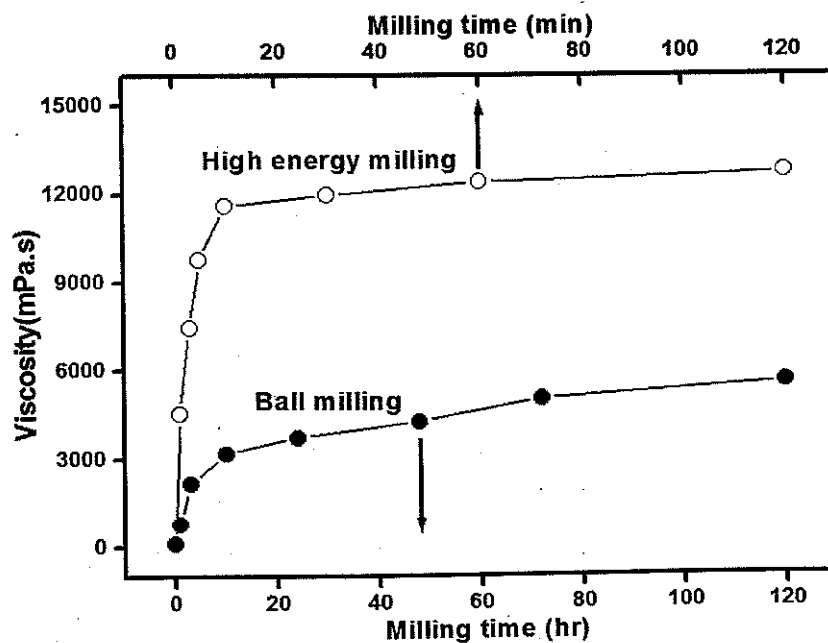
Pada Gambar 5 diperlihatkan evolusi distribusi ukuran agregat MWNT untuk *milling* dengan menggunakan *high-energy milling* dan *conventional ball*. Grafik distribusi ukuran terlihat bahwa 2 jam *high energy milling* menghasilkan ukuran agregat MWNT yang lebih kecil dibandingkan 120 jam *ball milling*. Meskipun distribusi ukuran partikel untuk 2 jam *high-energy milling* memperlihatkan distribusi *bimodal* akan tetapi teknik ini dapat memecah



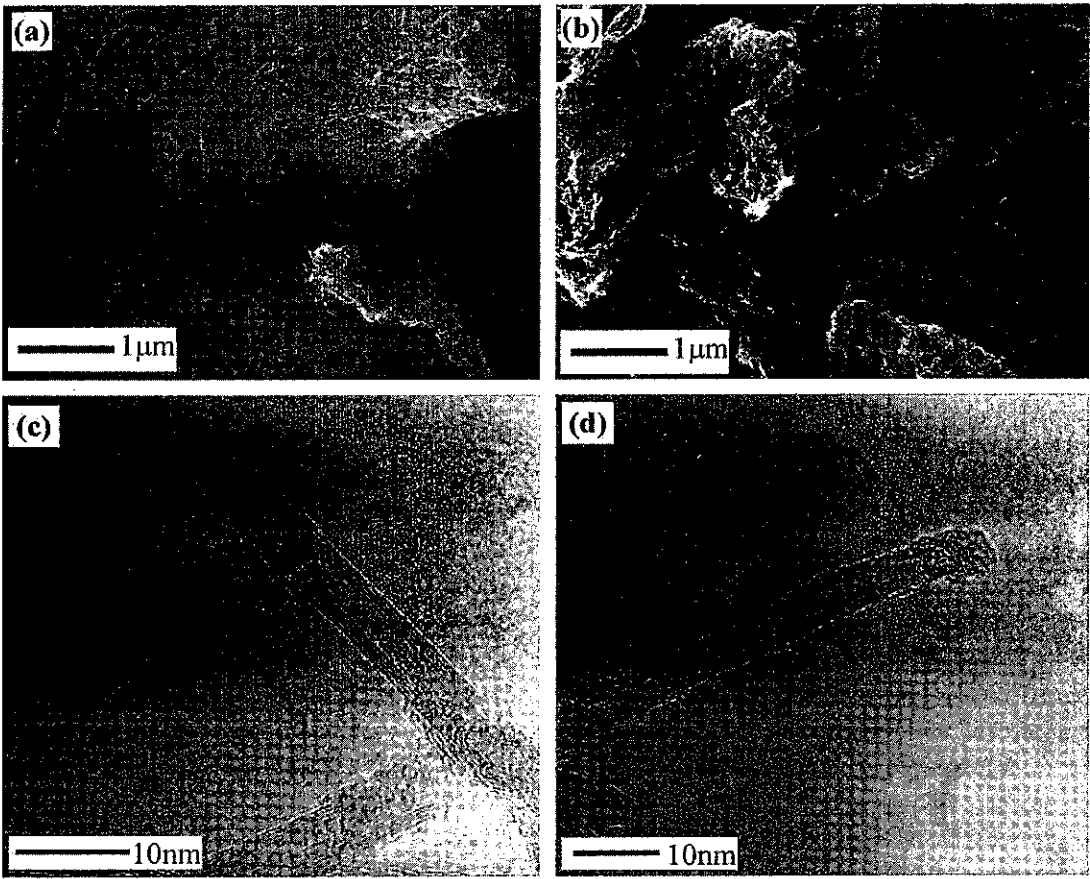
Gambar 4. Morfologi MWNTs dengan mikroskop optik: (a) ultrasonikasi selama 10 minutes, (b) 120-jam *ball-milled* dan (c) 2-jam *high energy-milled*



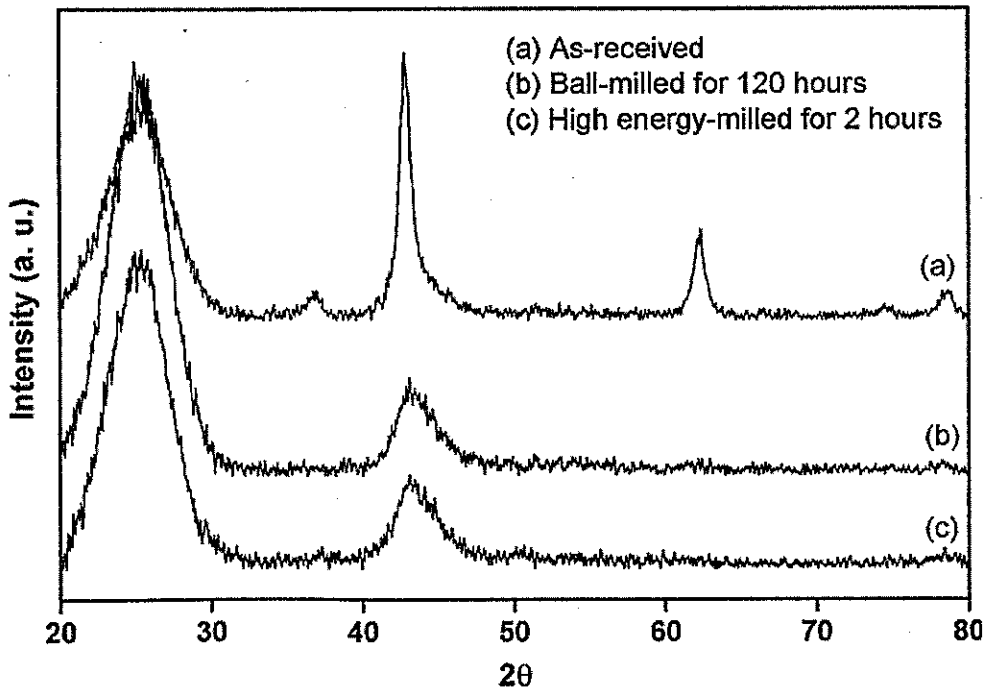
Gambar 5. Evolusi distribusi ukuran CNTs (a) *ball milling* dan (b) *high energy milling*



Gambar 6. Viskositas setelah perlakuan *milling*



Gambar 7. Perbandingan morfologi dari CNT tanpa perlakuan dan 2 jam *high energy milling*: (a) dan (b) SEM, (c) dan (d) HRTEM



Gambar 8. Pola XRD data dari CNT setelah (a) tanpa perlakuan (b) 120 jam *ball milling* dan (c) 2 jam *high energy milling*

agregat hingga 100–270 nm. Hal tersebut sangat sulit dicapai oleh 120 jam *ball milling* yang hanya dapat memecah agregat hingga 300 nm.

Efisiensi pemutusan MWNT dengan proses *milling* dapat diketahui melalui viskositas *slurry* atau tingkat dispersi. Pemutusan CNT dapat menambah luas permukaan dari CNT. Bertambahnya luas permukaan dapat berarti pula terjadi pemutusan CNT. Hal ini berakibat pada meningkatnya interaksi antar-CNT dan CNT dengan pelarut. Hal ini akan berpengaruh terhadap mobilitas CNT dalam larutan. Viskositas dari *slurry* MWNTs diperlihatkan pada Gambar 6. Viskositas kedua sampel meningkat drastis, khususnya pada tahap awal *milling*, sebagai contoh, 10 jam untuk *ball milling* dan 10 menit untuk *high-energy milling*. Viskositas sampel *high-energy milling* lebih tinggi dibandingkan sampel *ball milling* meskipun waktu yang dibutuhkan untuk proses *milling* lebih cepat, viskositas sampel meningkat dari 85 mPa.s hingga 9735 mPa.s untuk perlakuan 10 menit *high-energy milling*, sedangkan sampel *ball milling* hanya mencapai viskositas sebesar 3169 mPa.s setelah *dimilling* selama 10 jam.

Dalam teknologi proses pembuatan keramik atau cat, tingkat stabilitas larutan atau dispersi berbanding terbalik dengan viskositas larutan. Larutan yang stabil akan menunjukkan viskositas yang rendah sedangkan larutan yang tidak stabil viskositas cenderung akan naik. Hal ini disebabkan oleh berkurangnya tahanan yang ditimbulkan oleh media terlarut dan peningkatan mobilitas partikel dalam media pelarut. Pengertian dispersi dalam penelitian ini adalah pemutusan atau penguraian morfologi *sphageti* MWNT (*disentanglement*), maka viskositas akan meningkat dengan meningkatnya dispersi MWNT dalam *texanol* dikarenakan meningkatnya hambatan terhadap aliran yang dihasilkan dari gesekan antara *nanotubes* dengan *texanol*.

Oleh karena itu, dengan meningkatnya viskositas *slurry* mengindikasikan meningkatnya efisiensi pemutusan MWNT oleh media *grinding*. Berdasarkan pengamatan dan hasil yang didapat diketahui bahwa *high-energy milling* mempunyai efisiensi yang lebih tinggi dibandingkan *ball milling* dalam hal pemotongan MWNT. Hal ini dikarenakan beberapa faktor seperti, momentum yang besar, gaya gesek antara bola dengan MWNT lebih besar, dan

interaksi bola pada *high-energy milling* lebih besar dibandingkan *ball milling*.

Kemudian kedua proses *milling* akan dibandingkan tingkat kristalinitasnya. Selama proses *milling* morfologi MWNT yang seperti tabung akan mengalami distorsi diakibatkan oleh energi tumbukan dan gesekan yang ditimbulkan oleh bola penggerus dan MWNT itu sendiri. Hal ini dapat menimbulkan kerusakan pada dinding MWNT. Pada Gambar 7 diperlihatkan morfologi dari MWNT sebelum dan setelah dilakukan proses *milling*.

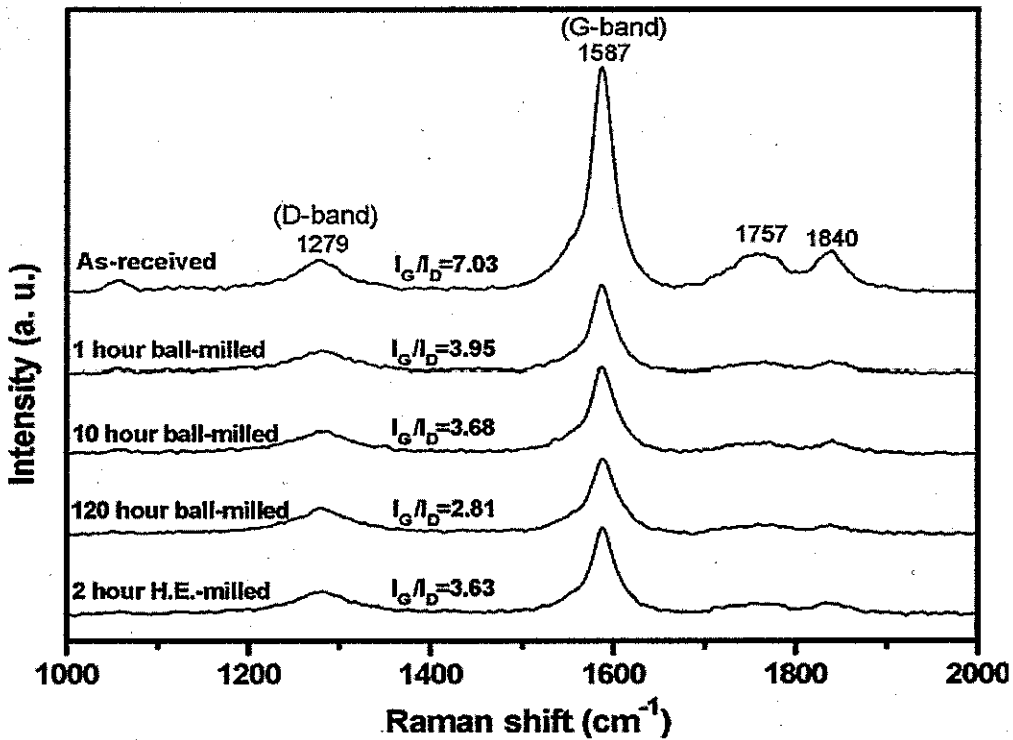
Morfologi MWNT seperti terlihat pada Gambar 7(a) diperlihatkan morfologi MWNT yang berbentuk seperti jaring acak (*spaghetti like shape*). Perbedaan yang terlihat setelah dilakukan *milling* adalah densitas dari jaring MWNT lebih padat walaupun masih berbentuk seperti *sphagetti*. Akan tetapi pengaruh dari *milling* dapat dilihat dari Gambar 7 (c) dan (d). Pada Gambar 7(c) diperlihatkan permukaan MWNT yang masih teratur sedangkan Gambar 7(d) diperlihatkan adanya kerusakan pada dinding luar MWNT. Hal ini diakibatkan energi tumbukan dan gesekan antara MWNT dengan media *milling*. Kerusakan pada dinding MWNT dapat diukur dengan menggunakan XRD dan *raman spectra*. Kedua metode tersebut sangat efektif digunakan untuk mengetahui tingkat kerusakan atau kristalinitas susunan atom MWNT.

Dengan menggunakan data XRD ini dapat dilihat secara kualitatif tingkat kerusakan dari CNT setelah dilakukan *milling*. Pada Gambar 8 diperlihatkan pola XRD akibat pengaruh 2 jam *high energy milling* dengan 120 jam *ball milling* terhadap CNT.

Seperti terlihat pada Gambar 8 puncak pada posisi $2\theta = 25,6^\circ$ yang melandai menunjukkan meningkatnya ketidakteraturan atau distorsi pada susunan atom pada CNT atau telah terjadi kerusakan pada dinding atom CNT. Hal ini dapat pula dilihat dengan membandingkan antara puncak pada posisi $2\theta = 42,8^\circ$ dan $2\theta = 25,6^\circ$ menunjukkan terjadinya penurunan yaitu, 1,078, 0,271, dan 0,315 untuk CNT tanpa perlakuan 120-jam *ball milling* dan 2 jam *high energy milling*.

Indikasi kerusakan setelah dilakukan *milling* ini juga diperkuat dengan pola *raman spectra* seperti yang diperlihatkan pada Gambar 9.

Dari Gambar 9 dapat dijelaskan bahwa pola *raman spectra* dan identitas puncak-puncak



Gambar 9. Pola raman dari sample untuk sample tanpa perlakuan, 1, 10, 120 jam *ball milling* dan 2 jam *high energy milling*

material karbon adalah sebagai berikut. Pola puncak pada 1500–1600 cm^{-1} mengacu kepada struktur grafit (*G-band*). Puncak ini dihasilkan dari material karbon yang memiliki struktur kristal yang teratur dan umumnya digunakan untuk identifikasi kristalinitas MWNT. Sedangkan puncak pola pada 1250–1450 cm^{-1} menunjukkan *disorder-induced phonon mode* (*D-band*). Puncak ini dihasilkan dari komponen material karbon yang memiliki struktur kristal yang tidak teratur atau *amorf*¹⁰. Kristalinitas MWNT dapat diukur dengan membandingkan intensitas puncak *G-band* dan *D-band* (I_G/I_D). Pengukuran rasio antara *G-band* dan *D-band* menunjukkan penurunan yang signifikan yaitu 7,03, 2,81 dan 3,63 untuk MWNT tanpa perlakuan 120 jam *ball milling* dan 2 jam *high energy milling*. Dari pola XRD dan raman diperoleh informasi yang mendukung adanya kerusakan pada dinding MWNT akibat proses *milling*. Intensitas rasio *G-band* dan *D-band* MWNT dengan perlakuan 2-jam *high energy milling* lebih besar dari 120 jam *ball milling*. Dapat disimpulkan *ball milling* memberikan kerusakan yang lebih besar dibandingkan *high energy milling*.

KESIMPULAN

Hasil percobaan menunjukkan bahwa, *high-energy milling* lebih efektif memotong MWNT dibandingkan *conventional ball milling*. Efektivitas tersebut diperlihatkan oleh ukuran distribusi agregasi yang lebih kecil dan viskositas yang lebih tinggi. Kerusakan MWNT yang ditimbulkan oleh *high energy milling* lebih kecil dibandingkan *ball milling*. Faktor yang berpengaruh dalam efisiensi pemotongan adalah energi yang diberikan dan waktu proses pemotongan. Metode ini sangat potensial untuk meningkatkan dispersi larutan MWNT. Beberapa modifikasi dapat dilakukan seperti, proses *multi pass* atau sampel hanya masuk ke dalam ruang *milling* sekali setiap proses *milling* dan memperpendek waktu *milling* dapat dilakukan untuk mempertahankan kristalinitas MWNT untuk proses *milling* selanjutnya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Yoon Dang Hyok, Yeungnam University atas kesempatan melakukan riset dan Samsung SDI Korea untuk bantuan teknis.

DAFTAR PUSTAKA

- ¹Dresselhaus, Mildred S. dan G. Dresselhaus Phaedon Avouris. 2001. *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Application*. Springer.
- ²Wang, Y. Wu, Jun , dan Wu, Fei Wei. 2003. "A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and large aspect ratio". *Carbon*, 41: 2939–2948.
- ³Yudasaka, M. Zhang, M. Jabs C, dan Iijima S. 2000. "Effect of an organic polymer in purification and cutting of single-wall carbon nanotubes". *Applied Physics A*, (71): 449–51.
- ⁴Pierard N., Fonseca A., Konya Z., Willems I., Van Tendeloo G., dan Nagy JB. 2001. "Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling". *Chemical Physics Letters*, (335): 1–8.
- ⁵Tao Z., Geng H., Yu K., Yang Z., dan Wang Y. 2004. "Effects of high-energy ball milling on the morphology and the field emission property of multi-walled carbon nanotubes". *Material Letters*, (58): 3410–13.
- ⁶Chen L., Pang X.J., Zhang Q.T., dan Yu Z.L. 2006. "Cutting of carbon nanotubes by a two-roller mill". *Material Letters*, (60): 241–44.
- ⁷Li J., Zhang Y. 2006. "Cutting of multi walled carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, (252): 2944–48.
- ⁸Kukovecz Á., Kanyó T., Kónya Z., dan Kiricsi I. 2005. "Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes". *Carbon*, 43(5): 994–1000.
- ⁹Yoon DH. 2006. "Tetragonality of barium titanate powder for a ceramic capacitor application". *Journal of Ceramic Processing Res*, 7(4): 343–54.
- ¹⁰Yuleli Liu, ChunXu Pan, dan Jianbo Wang. 2004. "Raman spectra of carbon nanotubes and nanofibers prepared by ethanol flames". *Journal of material science*, (39): 1091–1094.