

EFEK PENAMBAHAN Cu TERHADAP SIFAT LISTRIK KOMPOSIT MULTI WALLED CARBON NANOTUBES-CUPPER-POLYVINYL ALCOHOL (MWCNT-Cu-PVA)

EFFECT OF Cu ADDED TO ELECTRICITY PROPERTIES MULTI WALLED CARBON NANOTUBES-CUPPER-POLYVINYL ALCOHOL COMPOSITE (MWCNT-Cu-PVA)

P. Purwanto^{a)} dan Muflikah^{b)}

^{a,b)} Pusat Sains Dan Teknologi Bahan Maju – BATAN,

Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang -15314

e-mail: ppurwanto88@gmail.com dan muflikah@batan.go.id

Abstrak

Komposit MWCNT-Cu-PVA dibuat dengan mencampurkan serbuk MWCNT dan serbuk Cu dengan variasi konsentrasi Cu 1% dan 4% berat. Selanjutnya kedua bahan tersebut diaduk dengan metode metalurgi serbuk selama 1 jam. Hasil pola difraksi sinar-X komposit MWCNT-Cu-PVA menunjukkan adanya puncak CNT dan Cu dengan pola sama. Spektroskopi Raman menunjukkan bahwa D band muncul pada 1310-1320 cm^{-1} , puncak harmonik kedua G band muncul pada Raman shift 1605–1615 cm^{-1} . Konduktivitas komposit MWCNT-Cu-PVA meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi, namun nilai kapasitasnya semakin menurun. Titik puncak kurva cole-cole plot pada komposit MWCNT-Cu-PVA, yang merupakan perbedaan titik dimana suatu bahan bekerja secara efektif pada frekuensi tertentu.

Kata Kunci : Karbon nanotube, Difraksi Sinar-X, Spektroskopi Raman, Konduktivitas

Abstract

The composite of MWCNT-Cu-PVA have been made from mixing MWCNT and Cu powder with the variance of Cu concentration from 1% and 4% weight. The composite was mixed for 1 hour with solid state reaction methode. The peaks of X-Ray Diffraction of MWCNT-Cu-PVA indicated the same peak of MWCNT and Cu. Spectroscopy Raman indicated that D band visssible at wave number 1310 to 1320 cm^{-1} , peak of second harmonic G band at wave number 1605 to 1615 cm^{-1} was Raman shift. The result of electrical parameter using LCR instrument indicated that conductivities value of MWCNT–Cu-PVA was increased with the the increasing of concentration Cu (weight percent). The peak point of curve of cole-cole MWCNT-Cu-PVA composite indicated a effective point a materials for working at certainly frequency.

Keywords : Carbon nanotube, X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy, Conductivity.

Diterima (received) : 19 Juli 2016, Direvisi (Revised) : 12 Oktober 2016, Disetujui (Accepted) : 28 November 2016

PENDAHULUAN

Carbon nanotube (CNT) memiliki berbagai tipe diantaranya adalah *Single Walled Nanotube (SWCNT)*, yang merupakan gulungan lembaran grafit dengan ukuran lebih pendek dan memiliki struktur satu dimensi. Bentuk lain dari *CNT* adalah *Multi walled Carbon Nanotube (MWCNT)* yang memiliki struktur lebih dari satu dimensi dan ukurannya pendek ¹⁾.

Bahan konduktor padat mempunyai sifat konduktivitas yang bergantung pada frekuensi dan suhu. Pada suhu tertentu suatu bahan konduktor padat dapat mengalami cacat atau transisi fasa ²⁻⁴⁾. Nilai resistivitas listrik *SWCNT* adalah sekitar 10^{-6} ohm.cm, sedangkan untuk *MWCNT* 3×10^{-5} ohm cm. Hal ini menunjukkan bahwa *CNT* adalah konduktor yang memiliki nilai resistivitas lebih baik dari logam seperti Cu pada suhu ruang. Adanya cacat atau pengotor yang terbentuk pada *CNT* menunjukkan nilai konduktivitas yang lebih rendah dari pada *CNT* yang berstruktur bebas cacat ^{5,6)}. Lapisan tipis Carbon nanotube/copper (*CNT/Cu*) di buat dengan metode *electrophoresis* dan *electroplating* dan digunakan dalam aplikasi *interconnection* ⁷⁾. Pengaplikasian bahan nanokomposit berbasis karbon untuk sensor dan sensor biomedik ⁸⁾.

Pada penelitian ini dilakukan pengamatan terhadap bahan komposit *MWCNT-Cu* hasil reaksi padatan atau secara metalurgi serbuk. Pengamatan komposit *MWCNT-Cu* dengan menggunakan difraksi sinar-X dan spektroskopi Raman serta dilakukan pengujian sifat listrik terhadap bahan tersebut.

METODOLOGI PERCOBAAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk *MWCNT* kemurnian > 95 % merek "cheap tube", dan serbuk tembaga (Cu) produk *Aldrich* yang memiliki tingkat kemurnian 99,9%. Serbuk Cu dan *MWCNT* ditimbang dengan komposisi sebagai berikut: *MWCNT(99%)-Cu(1%)* dan *MWCNT(96%)-Cu(4%)*. Berat total masing-masing campuran serbuk adalah 5 gram. Campuran serbuk ini kemudian diproses dengan cara reaksi padatan atau metalurgi serbuk selama 1 jam pada suhu ruang. Peralatan percobaan semua berada di Bidang Sains Bahan

Maju, PSTBM-BATAN. Campuran serbuk hasil proses metalurgi serbuk dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X dan Raman spektroskopi serta sifat listrik diuji dengan LCR-meter.

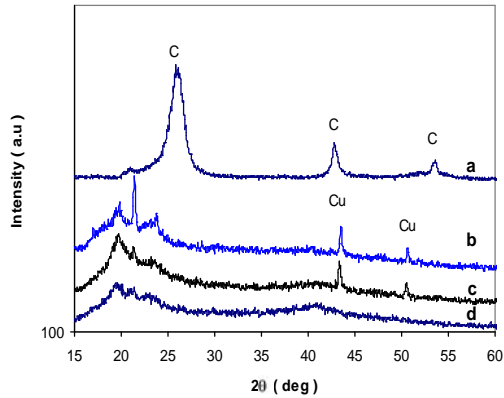
HASIL DAN DISKUSI

Difraksi Sinar-X

Hasil identifikasi Pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa bahan komposit *MWCNT-Cu* yang dibuat melalui proses metalurgi serbuk berfasa majemuk dengan struktur *MWCNT* dan Cu seperti terlihat pada Gambar 1. Komposit telah mengalami difusi yang ditunjukkan oleh turunnya intensitas difraksi. Sedangkan pelebaran puncak difraksi dapat dikaitkan dengan ukuran partikel atau butiran, dimana puncak yang melebar menunjukkan kehalusan butir atau sebaliknya akibat proses metalurgi serbuk ⁹⁾.

Proses deformasi ini adanya partikel Cu yang terdifusi kedalam *MWCNT* yang tentunya akan sangat berpengaruh pada sifat listrik komposit *MWCNT-Cu*. Kenaikan sifat listrik bahan akibat adanya cacat butiran yang diharapkan terjadi pada setiap butiran agar gerakan ion-ion mudah bergerak dengan energi aktivasi yang kecil. Dari pola difraksi ada butiran yang mengalami cacat, sehingga konduktivitas bahan diperkirakan dapat meningkat. Peningkatan konduktivitas ini disebabkan adanya penambahan Cu ke dalam fasa *MWCNT* yang menyebabkan cacat pada butiran. Menurut P. Padma Kumar *et al* ¹⁰⁾, cacat pada kristal akan menimbulkan mobilisasi ion di dalam kristal dan dapat meningkatkan konduktivitas bahan.

Pola difraksi sinar-X dari komposit *MWCNT-Cu*, memperlihatkan adanya perubahan pada intensitas seiring dengan naiknya konsentrasi Cu serta adanya pergeseran pada sudut difraksi dari bahan komposit tersebut. Untuk mengetahui pergeseran sudut difraksi, maka dilakukan analisis puncak difraksi sinar-X komposit *MWCNT-Cu* menggunakan program *Lorentzian*. Dari analisis tersebut diperoleh identifikasi fasa seperti ditunjukkan pada Tabel 1(a-c).



Gambar 1.
Pola difraksi komposit *MWCNT-Cu-PVA*.
a). *MWCNT* b). *MWCNT-Cu4-PVA*
c). *MWCNT-Cu1-PVA* d). *PVA*

Tabel 1a.
Hasil analisis puncak-puncak difraksi komposit *MWCNT*

2	I (a.u)	β (rad)
25,9652	1000	0,0128
42,8810	350	0,0022
53,5341	210	0,0015

Tabel 1b.
Hasil analisis puncak-puncak difraksi komposit *MWCNT-Cu1-PVA*.

2 (°)	Int (a.u)	β (rad)
19,7674	875	0,0186
21,3234	638	0,0004
23,1150	493	0,0050
43,3738	434	0,0003
50,5190	199	0,0004

Tabel 1c.
Hasil analisis puncak-puncak difraksi komposit *MWCNT-Cu4-PVA*.

2 (°)	Int (a.u)	β (rad)
19,7012	678	0,0068
21,4168	937	0,0003
23,7802	649	0,0001
43,5284	532	0,0002
50,6548	341	0,0003

Tabel 1d.
Ukuran Butiran *MWCNT-Cu-PVA*

Sampel	Ukuran Butiran (nm)
MWCNT	5,96
MWCNT-Cu1-PVA	9,28
MWCNT-Cu4-PVA	30,00

Dari Gambar 1, dilakukan analisis dengan program *Lorentzian* untuk menghitung sudut 2 theta dan lebar setengah puncak (FWHM), yang hasilnya ditunjukkan pada Tabel 1(a-c). Analisa dilakukan menggunakan persamaan Williamson dan Hall ¹¹⁾ :

$$\frac{1}{\beta \cos \theta} = \frac{0,9}{D} + (2,08 \sin^2 \theta) / \lambda \quad (1)$$

dimana : β adalah lebar setengah puncak difraksi (FWHM) dalam (rad), θ sudut Bragg (°), λ panjang gelombang sinar-X (°A), D adalah ukuran butiran (nm) dan η regangan butiran. Dari data Tabel 1(a-c), hasil perhitungan ditunjukkan pada Tabel 1d, dimana tampak terlihat bahwa ukuran butiran naik seiring dengan naiknya konsentrasi Cu. Hal ini menunjukkan terjadi difusi pada *MWCNT-Cu-PVA*. Terjadinya difusi pada komposit *MWCNT-Cu-PVA* ditunjukkan dengan naiknya intensitas difraksi pada komposit *MWCNT-Cu-PVA*.

Raman Spektroskopi

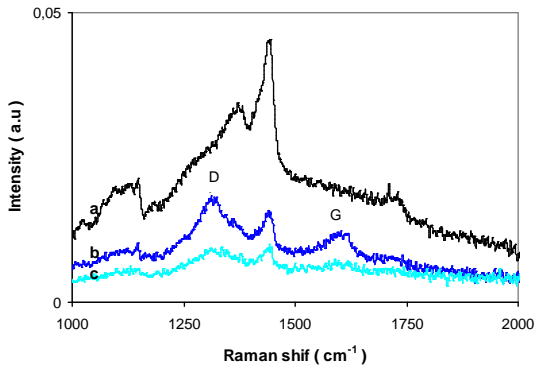
Dalam analisis dengan spektroskopi Raman dengan menggunakan laser power 10 mV dan panjang gelombang 768 nm.

Gambar 2a, menunjukkan spektrum Raman PVA dan Gambar 2b dan 2c spektrum raman komposit *MWCNT-Cu1-PVA* dan *MWCNT-Cu4-PVA*. Hasil analisis intensitas puncak *D band* dan *G band* ditunjukkan pada Tabel 2. Karakter penting dari hasil spektrum Raman adalah diperoleh spektrum yang muncul dari sampel *MWCNT* yaitu munculnya puncak utama *D band* dan *G band* ¹²⁾.

Tabel 2.
Intensitas Raman *MWCNT-Cu-PVA*

Cu (%)	ID	IG	ID/IG
1	0,01812	0,01116	1,6237
4	0,00834	0,00623	1,3387

Gambar 2b, spektrum Raman yang menunjukkan puncak *D band* pada 1324,5 cm⁻¹, puncak harmonik kedua *G band* pada 1604,5 cm⁻¹ untuk komposit *MWCNT-Cu1-PVA*



Gambar 2.
Raman Spektroskopi *MWCNT-Cu-PVA*.
a). PVA b). *MWCNT-Cu1-PVA* c).
MWCNT-Cu4-PVA

Komposit *MWCNT-Cu4-PVA* puncak *D band* muncul pada $1322,5 \text{ cm}^{-1}$, puncak harmonik kedua *G band* pada $1607,2 \text{ cm}^{-1}$, ditunjukkan pada Gambar 2c. Puncak *D band* diaktifkan pada urutan yang pertama dari proses hamburan karbon Sp^2 melalui keberadaannya di dalam *vacancies*, di batas butiran serbuk, atau cacat (*defect*) lainnya, yang menurunkan kesimetrian kisi¹³⁾. Puncak *D band* berasal dari gangguan di dalam Sp^2 karbon dan dapat juga muncul karena adanya pengotor (*impurities*) atau distorsi kisi pada karbon nanotube *MWCNT*. Oleh karena itu keberadaan puncak *D band* menunjukkan gangguan (kekacauan) di dalam kerangka heksagonal *MWCNT*^{14,15)} dalam hal ini adalah gangguan dari dicampurnya serbuk Cu ke dalam *MWCNT*. Nilai intensitas Raman mengalami penurunan seiring dengan semakin besarnya nilai persen berat Cu di dalam *MWCNT*, dengan kata lain semakin besar kandungan pengotor yang menimbulkan distorsi kisi pada kerangka heksagonal *MWCNT*. Keberadaan puncak *G band* sendiri berhubungan dengan modus $\text{E}2\text{g}$ ¹⁶⁾ dari grafit berorientasi tinggi dan menunjukkan adanya karbon kristal pada sampel *MWCNT*. Nilai intensitas Raman dari puncak *G band* juga menurun seiring dengan penurunan persen berat Cu di dalam *MWCNT*. Perbandingan nilai intensitas puncak *D band* dan puncak *G band* (I_D/I_G) yang ditampilkan pada Tabel 2 di dalam gambar hasil Raman menunjukkan adanya penurunan seiring dengan bertambahnya persen berat Cu di dalam *MWCNT*. Penurunan (I_D/I_G) mengindikasikan turunnya derajat

kristalinitas pada sampel *MWCNT* dan naiknya tingkat pengotor dalam *MWCNT*.

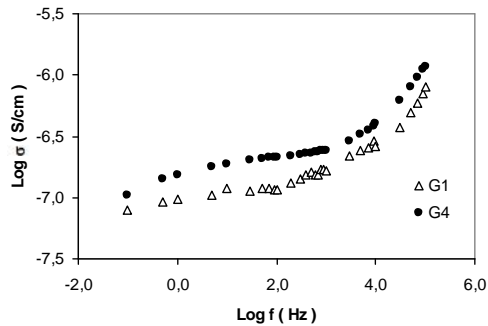
Konduktivitas Listrik.

Pengukuran konduktivitas listrik dilakukan dengan menggunakan LCR meter HITESTER-3522-5 HIOKI. Perhitungan konduktivitas listrik *Cu-MWCNT-PVA* dilakukan memakai persamaan model yang dilakukan oleh W.K.Lee et al¹⁷⁾ yaitu $\sigma = \sigma_0 f^s$, persamaan ini diubah menjadi bentuk logaritma yaitu :

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + s \cdot \log f \quad (2)$$

dimana: σ adalah konduktivitas (S/cm), f adalah frekuensi (Hz), faktor *exponent power* ($0 < s < 1$).

Pada Gambar 3, menunjukkan nilai konduktivitas listrik *MWCNT-Cu-PVA* naik seiring dengan naiknya frekuensi dan konsentrasi Cu. Konduktivitas suatu bahan akan meningkat bila bahan tersebut mengalami suatu *defect Frenkel* atau *Shoctky*¹⁰⁾.



Gambar 3.
Konduktivitas komposit *Cu-MWCNT-PVA* dengan variasi *Cu*. a). G1=*Cu1-MWCNT-PVA*
b).G4= *Cu4-MWCNT-PVA*

Tabel 3.
Konduktivitas *MWCNT-Cu-PVA*

Konsentrasi Cu (%)	Konduktivitas σ (S/cm)	
	I	II
1	$9,26 \times 10^{-8}$	$1,44 \times 10^{-8}$
4	$14,68 \times 10^{-8}$	$1,52 \times 10^{-8}$

Tabel 4.
Kapasitansi *MWCNT-Cu-PVA*

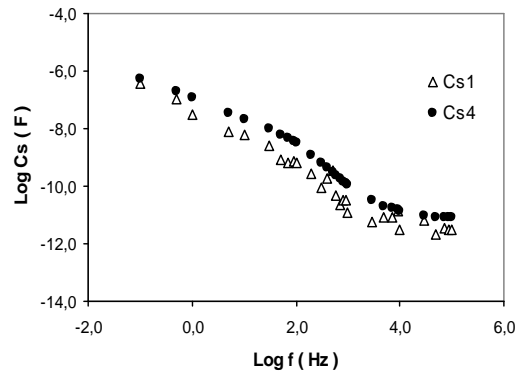
Konsentrasi Cu (%)	Kapasitansi (Farad)	
	I	II

1	$4,74 \times 10^{-8}$	$1,04 \times 10^{-10}$
4	$1,04 \times 10^{-10}$	$15,87 \times 10^{-10}$

Perhitungan konduktivitas komposit *MWCNT-Cu-PVA* dilakukan dengan menggunakan persamaan (2). Hasil perhitungan konduktivitas ditunjukkan pada Tabel 3, konduktivitas komposit *MWCNT-Cu1-PVA* pada saat frekuensi 0,01 Hz dengan nilai σ sekitar $9,26 \times 10^{-8}$ S/cm pada daerah frekuensi 0,01 Hz sampai 900 Hz dan konduktivitas pada daerah frekuensi 1000 Hz sampai 100 k.Hz nilai konduktivitas σ sekitar $1,44 \times 10^{-8}$ S/cm.

Sedangkan konduktivitas komposit *MWCNT-Cu4-PVA* pada saat frekuensi 0,01 Hz dengan nilai σ sekitar $14,68 \times 10^{-8}$ S/cm pada daerah frekuensi 0,01 Hz sampai 900 Hz dan konduktivitas pada daerah frekuensi 1000 Hz sampai 100 k.Hz nilai konduktivitas σ sekitar $1,52 \times 10^{-8}$ S/cm.

Naiknya konduktivitas dikarenakan adanya difusi Cu ke dalam *MWCNT* yang menyebabkan bertambahnya jumlah pembawa muatan. Adanya difusi Cu ke dalam *MWCNT* akan menurunkan energi aktivasi yang diperlukan elektron untuk bergerak dari satu kisi ke kisi yang lain, sehingga pada akhirnya meningkatkan mobilitas ion positif sehingga konduktivitas akan meningkat¹⁷⁾. Peneliti lain telah melakukan penelitian tentang konduktivitas yang tergantung frekuensi, suhu, dan komposisi serta transformasi fasa, pada suhu tertentu suatu bahan mengalami cacat atau transformasi fasa^{6-8,17)}, sehingga memberi pengaruh peningkatan sifat listrik seperti konduktansi dan lainnya.

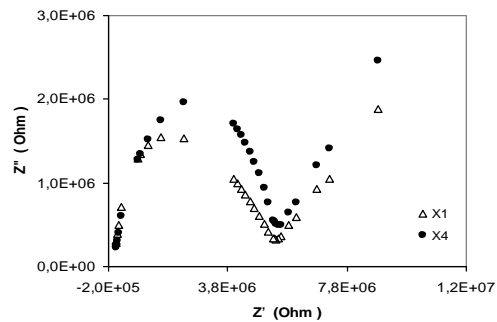


Gambar 4.

Kapasitansi komposit *MWCNT-Cu-PVA* dengan variasi Cu. a). Cs1= *MWCNT-Cu1-PVA* b).Cs4= *MWCNT-Cu4-PVA*.

Gambar 4, ditunjukkan kurva kapasitansi turun seiring dengan naik frekuensi dan kapasitansi naik seiring naiknya konsentrasi Cu. Kenaikan kapasitansi ini bertambah muatan elektron pada Cu, tapi kapasitansi turun seiring dengan naik frekuensi, ini dikarenakan daya untuk menyimpan muatan mencapai titik jenuh.

Kurva impedansi yang ditunjukkan pada Gambar 5 merupakan frekuensi maksimum Untuk komposit *MWCNT-Cu1-PVA* dan *MWCNT-Cu4-PVA* dengan besar frekuensi $f = 1/ (2\pi.R.C)$ yang mengidentifikasi titik maksimum suatu bahan yang efektif bekerja pada frekuensi tertentu. Kedua ujung kaki puncak pada kurva *cole-cole plot* menunjukkan kontak antara sampel dengan elektroda. Pada umumnya titik ujung kedua kurva *cole-cole plot* berbeda nilai impedansinya.



Gambar 5.

Impedansi komposit *MWCNT-Cu-PVA* dengan variasi Cu. a). X1= *MWCNT-Cu1-PVA* b).X4= *MWCNT-Cu4-PVA*

SIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa pola difraksi sinar-X pada komposit *MWCNT-Cu-PVA* dengan konsentrasi Cu berbeda, menunjukkan pola yang sama untuk komposit *MWCNT-Cu1-PVA* dan *MWCNT-Cu4-PVA*. Ukuran butiran komposit naik seiring dengan naiknya konsentrasi berat Cu. Spektrum Raman *MWCNT-Cu-PVA* menunjukkan nilai intensitas *G* dan *D band* turun seiring dengan kenaikan konsentrasi berat Cu. Hasil ini mengindikasikan turunnya derajat kristalinitas *MWCNT-Cu-PVA* dan naiknya tingkat pengotor di dalam *MWCNT-Cu-PVA*. Konduktivitas komposit *MWCNT-Cu-PVA* naik

sebanding dengan naiknya konsentrasi berat Cu dan naiknya frekuensi, sedangkan kapasitansinya turun. Titik puncak kurva *cole-cole plot* pada komposit *MWCNT-Cu-PVA*, yang mengidentifikasi titik efektif suatu bahan bekerja pada frekuensi tertentu adalah berbeda.

UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti mengucapkan terima kasih telah diperkenankan menggunakan peralatan yang ada di BSBM-PSTBM BATAN serta kepada staf BSBM yang telah membantu dalam pembuatan cuplikan dan staf BSBM yang lain. Peneliti mengucapkan terima kasih atas kerja sama proyek DIPA "Penelitian dan Pengembangan Bahan GMR untuk Biosensor" sampai selesai penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. V. Shanov, Y.Heung Yun, M.J. Schulz," Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube Materials", ***Journal of the University Of Chemical Technology and Metallurgy.41 (2006)*** 377-390.
2. Yulkifli Zdzyszynski, " In Situ High Temperature X-Ray Diffraction Characterization on Silver Sulfide ", ***International Centre for Diffraction Data***, (2011) 110-117.
3. S. Hull, " Superionics : Crystal Structure and Conduction Processes", ***Rep.Prog.Physics.67 (2004)*** 1233-1314.
4. Qingwen Li, Yuan Li, Xiefei Zhang, at all " Structure Dependent Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers", ***Advance Materials.19 (2007)*** 3358-3363.
5. P.J.F. Harris," Carbon Nanotube Composite", ***International Material Review.49 (2004)*** 31-43.
6. P.Liu, D. Xu, Z. Li, B. Zhao, E.siu-Wai Kong, Y.Zhang," Fabrication of CNTs/Cu composite thin film for interconnects application", *Microelectronic Engineering* 85, (2005) 1984-1987.
7. N. Sinha, T.W. John, Yeow, "Carbon Nanotube for Biomedical Application", *Transaction on Nanoboiscience.* 4 (2005) 1-16.
8. K.G. Williamson and Hall, " X-Ray Line Broading From Filed Al and Wolfram", *Acta.Met*, Vol.1 (1953) 22-31.
9. P. Padma Kumar and S. Yashonath," Ionic Conduction in The Solid State", *Journal of Chemistry of Science.* 118, No. 1 (2006) 135-154.
10. K.N.R. Rehani, P.B. Joshi, K.N. Lad and A. Pratap, " Crystallite Size Estimation of Elemental and Composite Silver Nano Powder Using XRD Principle", *Indian J ournal of Pure Physics*, Vol. 44, (2006) 157-161.
11. Z.Gang. Zhao, L. Jie Ci, H. Ming Cheng, J.Bo Bai," The Groth of MWCNT with Different Morphologies on Carbon Fibers", *Journal Carbon.43*, (2005) 651-673.
12. E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava Airoldi, "Influence of Diameter in the Raman Spectra of Aligned MMCNT", *Journal Carbon* 45 (2007) 913-921.
13. S. Reich and C. Thomsen. Raman Spectroscopy of Graphite. *Philosophical Transaction of the Royal Society of London .A* 362,(2004) 2271-2288.
14. C. Thomsen, S. Reich, and J. Maultzsch.Resonant Raman Spectroscopy of Nanotubes. *Philosophical Transaction of the Royal Society of London .A* 362,(2004) 2337-2359
15. L.Bokobza and J. Zhang.2012.Raman Spectroscopy Characterization of Multiwall Carbon Nanotube and of composite. *Polymer letter.6*,(2012) 601-608.
16. W.K. Lee, J.F. Liu and A.S. Nowick," Limiting Behavior of ac Conductivity in ionically conducting Crystals and Glasses : A New Universality", *Physical Review.67* (1991) 1559-1561.
17. , K.J. Parwanta, Ramli dan M. Djamal,"
18. Pengukuran Magnetoresistansi Film Tipis dan Hubungannya Dengan Ketebalan Lapisan Tipis Feromagnetik/Non magnetik, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Edisi Khusus Desember, (2009) 161-166.
19. T. Blanton, S. Mixture, N. Dontula and S.