

Pengaruh Massa Zn Dan Temperatur *Hydrothermal* Terhadap Struktur Dan Sifat Elektrik Material *Graphene*

Muhammad Rizki Ilhami dan Diah Susanti

Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh
Nopember (ITS)

Kampus ITS, Keputih, Surabaya 60111

E-mail: santiche@mat-eng.its.ac.id

Abstrak—kemajuan teknologi yang sangat berkembang pada saat ini membutuhkan material yang tidak hanya kecil ataupun ringan, tetapi juga memiliki sifat thermal, elektrik, dan mekanik yang baik. Graphene adalah material yang dapat menjawab kebutuhan hal tersebut. Permasalahan yang kemudian muncul adalah proses sintesis massal yang masih menjadi kendala. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis material graphene dengan metode hydrothermal dan menggunakan serbuk Zn sebagai reduktor. Penelitian ini menganalisa pengaruh variasi penambahan massa sebesar 0,8 gram, 1,6 gram, dan 2,4 gram zinc serta variasi temperatur hydrothermal 160°C, 180°C, 200°C. Proses karakterisasi material graphene dilakukan dengan pengujian Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD, Fourier Transform Infrared spectroscopy, Thermo Gravimetric Analysis/Differential Scanning Calorimetry (TGA/DSC), dan Four Point Probe digunakan untuk mengetahui nilai konduktivitas elektrik material. Morfologi dari graphene yang dihasilkan berbentuk lembaran-lembaran transparan dan tipis yang saling menumpuk. Semakin banyak serbuk Zn yang diberikan menjadikan permukaan graphene semakin tipis. Nilai konduktivitas elektrik terbesar dihasilkan dari variasi penambahan serbuk zinc sebesar 2,4 gram dan temperatur hydrothermal sebesar 180°C dengan nilai sebesar 0,012526 S/cm.

Kata Kunci—Grafit Oksida, graphene oksida, graphene, hidrotermal, konduktivitas elektrik.

I. PENDAHULUAN

KEMAJUAN teknologi saat ini sangat berkembang dengan pesat di berbagai bidang ilmu, baik di bidang kesehatan, industri, ataupun elektronik. Hal itu dibuktikan berkembangnya perangkat-perangkat elektronik yang canggih pada *supercapacitor* dan *transistor*. Akan tetapi, seiring dengan berkembangnya teknologi yang pesat, dibutuhkan suatu material baru yang dapat memenuhi kebutuhan tersebut. Seperti suatu material yang berukuran kecil dan ringan akan tetapi memiliki konduktivitas listrik, konduktivitas termal, dan kekuatan yang baik.

Pada tahun 2004 ditemukan sebuah material baru yang dinamakan *graphene*. *Graphene* merupakan bentuk 2 dimensi dari karbon dan memiliki sifat elektronik yang unggul. Sifat tersebut diantaranya adalah mobilitas pembawa muatan yang tinggi, mencapai lebih dari 200.000 cm²/Vs [1]. *Graphene* juga merupakan material tertipis di dunia – satu lapis atom karbon yang memiliki struktur hexagonal [2]. Selain memiliki

konduktivitas elektrik dan termal yang tinggi, graphene juga merupakan material terkuat di dunia. Menurut penelitian dari universitas Manchester, graphene memiliki kekuatan tarik sebesar 1 TPa. Dengan kemampuan yang demikian graphene telah menarik perhatian dibidang akademik dan industri [3] dan juga merupakan salah satu material yang menjadi harapan bagi perkembangan teknologi dibidang elektronik, medis, pesawat terbang, ataupun automotif. Meskipun dengan sifat-sifat yang begitu menjanjikan di bidang industri, di Indonesia masih belum banyak penelitian yang mengembangkan *graphene* sebagai material alternatif.

Pada umumnya metode sintesis yang digunakan ialah metode mechanical exfoliation (scotch tape) dan CVD (Chemical Vapor Deposition). Mechanical exfoliation merupakan metode yang paling mudah digunakan dan memiliki kemurnian dan kualitas yang tinggi, akan tetapi hanya dapat menghasilkan *graphene* dalam jumlah yang sedikit, hal itu dikarenakan metode Mechanical Exfoliation merupakan metode dengan cara pengelupasan secara mekanik pada grafit. Grafit yang berupa padatan, ditemplei dengan menggunakan selotip (scotch tape) kemudian selotip tersebut dilepas. Setelah dilepas selotip tersebut direkatkan dan diulangi sampai pada akhirnya diperoleh graphene.

Pada metode CVD (Chemical Vapor Deposition) *graphene* yang dihasilkan banyak tetapi memiliki kualitas dan kemurnian tidak sebaik menggunakan metode Mechanical Exfoliation dan juga membutuhkan biaya yang relatif mahal karena menggunakan substrat SiO₂ sebagai media pertumbuhan graphene dan juga peralatan penunjang untuk metode CVD tersebut karena menggunakan teknologi tinggi. Sehingga permasalahan utama yang terjadi adalah belum adanya metode sintesis graphene secara massal dan memiliki kualitas yang baik.

Oleh karena itu penelitian ini akan membahas sintesis graphene dengan metode reduksi Grafit Oksida (GO). Proses sintesis menggunakan reduksi GO dalam pelarut organik, dianggap sebagai metode paling sesuai karena bersifat sederhana, keandalan, sesuai untuk produksi skala besar, murah, dan beragam fungsi kimia.

II. METODOLOGI PENELITIAN

I. Sintesis Grafit Oksida

Grafrit oksida disintesis dengan menggunakan modifikasi metode hummer. Proses sintesis dengan metode ini menggunakan serbuk grafit, $KMnO_4$, $NaNO_3$, dan H_2SO_4 sebagai bahan dasar. Proses sintesis dimulai dengan stiring 2 gram serbuk grafit dan 4 gram $NaNO_3$ dengan 98 ml H_2SO_4 98% selama 4 jam dengan kecepatan tinggi di dalam *ice bath* dengan temperatur $0^\circ C$. Setelah proses stiring berjalan selama 1 jam 8 gram $KMnO_4$ dan 4 gram $NaNO_3$ mulai ditambahkan sedikit demi sedikit dan bertahap larutan akan berubah warna menjadi hitam kehijauan selama proses penambahan zat tersebut.

Setelah proses *Hummer* selesai dilakukan, dilanjutkan dengan proses pengadukan pada temperatur $35^\circ C$ selama 24 jam dengan proses ini, larutan yang awalnya berwarna hijau keunguan akan perlahan berubah menjadi coklat muda dan lebih kental. 200 ml aquades ditambahkan secara bertahap kedalam larutan tersebut dan diaduk kurang lebih selama 1 jam atau sampai larutan tersebut homogen. Dengan penambahan 200 ml aquades tersebut larutan akan berubah menjadi coklat tua. Setelah larutan menjadi homogen ditambahkan 15 ml hidrogen peroksida (H_2O_2) secara bertahap sampai larutan menjadi homogen.

Larutan akan berubah warna dari coklat tua menjadi kuning keemasan. Setelah itu larutan tadi dipisahkan antara fasa solid dan liquidnya, dipercepat dengan menggunakan *centrifuge* 2000 rpm selama kurang lebih 1 jam. Fasa solid yang sudah terpisah dari liquid dicuci menggunakan 10 ml HCl 35% dan aquades beberapa kali sampai pH larutan netral. Larutan grafit oksida dititrasi menggunakan $BaCl_2$ 0.1 M sebagai parameter masih ada ion SO_4^- pada larutan atau tidak. Ketika pH larutan netral dan tidak ada lagi SO_4^- maka dilakukan proses *drying* pada grafit oksida pada temperatur $110^\circ C$ selama 12 jam.

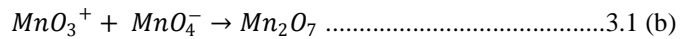
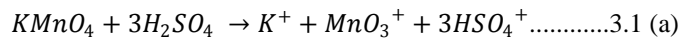
II. Sintesis Graphene

Proses sintesis *graphene* diawali dengan pelarutan 40 mg grafit oksida dengan 40 ml aquades. Proses pengadukan dilakukan sampai larutan grafit oksida menjadi homogen seperti pada gambar 4.2. Setelah itu grafit oksida yang sudah terlarut dalam aquades dilakukan proses ultrasonikasi yang berfungsi untuk mengelupas (*exfoliate*) grafit oksida menjadi lembaran-lembaran kecil *graphene* oksida. Proses ultrasonikasi dilakukan menggunakan gelombang ultrasonik dengan frekuensi lebih dari 20.000 Hz selama 120 menit.

Proses reduksi dilakukan dengan cara menambahkan 10 ml HCl 35% yang berfungsi untuk membuat larutan menjadi asam karena proses reduksi berlangsung pada suasana asam dengan menggunakan menambahkan 0,8 gram, 1,6 gram, dan 2,4 gram serbuk Zn sebagai pereduksi kedalam 40 ml larutan *graphene* oksida. Reaksi reduksi berlangsung dalam kondisi diam agar proses reaksi reduksi berlangsung maksimal. Setelah proses reduksi selesai larutan di *stirring* selama 1 jam agar larutan menjadi homogen dan setelah itu ditambahkan lagi 10 ml HCl 35% yang berfungsi untuk menghilangkan sisa-sisa zinc yang tidak bereaksi pada larutan. Setelah itu dilakukan proses pencucian secara berulang kali dengan aquades sampai pH netral dan tidak ada lagi zink.

III. HASIL DAN DISKUSI

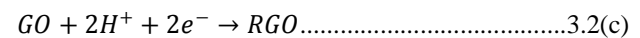
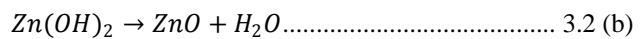
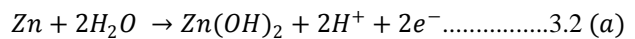
Proses sintesis *graphene* oksida (GO) dibagi menjadi dua proses. Proses yang pertama ialah proses sintesis grafit oksida dan proses yang kedua ialah proses pengelupasan grafit oksida menjadi *graphene* oksida dengan cara ultrasonikasi grafit oksida. Mekanisme reaksi oksidasi dapat dinyatakan pada persamaan 3.1 (a) dan 3.1 (b) [4]. Proses transformasi ini hanya bisa terjadi pada kondisi asam kuat, sehingga kehadiran asam sulfat selain sebagai pelarut dari grafit juga berperan dalam proses oksidasi lebih lanjut.



Proses sintesis *graphene* dimulai dengan pembuatan prekursor *graphene* oksida. *Graphene* oksida diperoleh dengan menggunakan proses pendispersian grafit oksida pada air dengan menggunakan proses ultrasonikasi. Pengelupasan ini dapat terjadi karena adanya gelombang ultrasonik. Gelombang ultrasonik merupakan salah satu dari gelombang mekanik dengan range frekuensi lebih dari 20.000 Hz sehingga proses pengelupasan dari grafit oksida menjadi *graphene* oksida dilakukan secara mekanik. Jarak antar (*d spacing*) lapisan pada grafit oksida lebih besar dikarenakan adanya penambahan molekul air dan oksigen [5], sehingga mempermudah terjadinya proses pengelupasan pada grafit oksida yang menyebabkan terbentuknya *graphene* oksida.

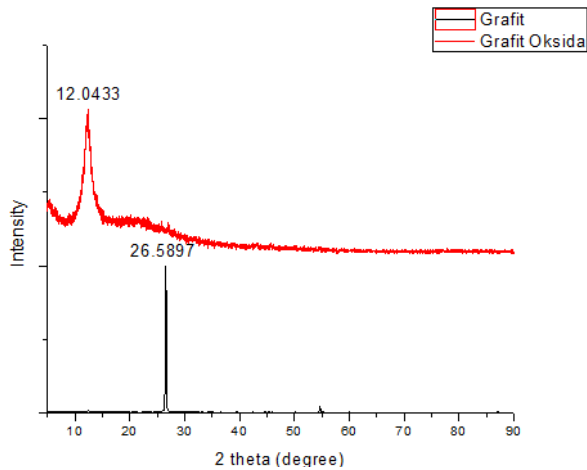
Proses pengelupasanya diawali dengan adanya gaya geser pada grafit oksida akibat interaksi dengan gelombang ultrasonik dan proses kavitasi yang dialami oleh medium yang berupa air. Proses kavitasi disebabkan karena adanya perbedaan tekanan pada saat proses ultrasonikasi sehingga menyebabkan inisiasi proses pengelupasan grafit oksida menjadi *graphene* oksida [4].

Proses reduksi *graphene* oksida terjadi karena Zinc ditambahkan pada larutan bereaksi dengan H_2O seperti ditunjukkan pada persamaan 3.2 dan membentuk ion H^+ yang menginisiasi proses reduksi [7].



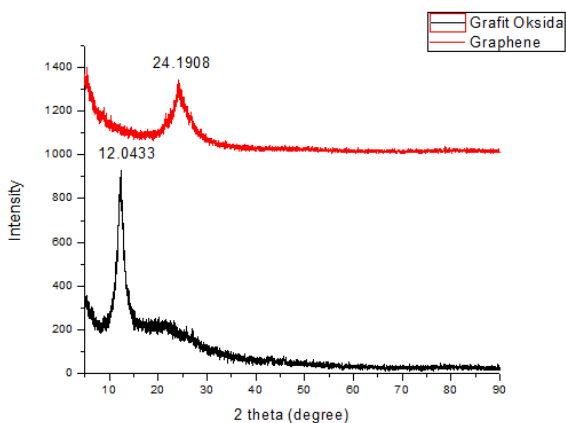
A. Hasil Pengujian XRD

Pengujian XRD dilakukan untuk mengetahui perubahan yang terjadi karena adanya perlakuan yang diberikan kepada sampel. XRD dilakukan dengan menggunakan mesin Philips Analytical dengan range sudut $5^\circ-90^\circ$ dan panjang gelombang sebesar 1.54056 \AA .



Gambar 1. Perbandingan Hasil Pengujian XRD Grafit Murni dan Grafit Oksida

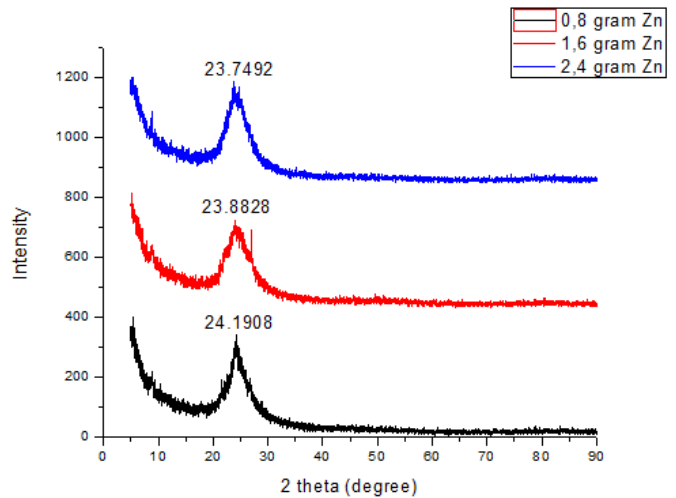
Gambar 1 memperlihatkan hasil XRD dari grafit dan GO. Grafit menunjukkan peak 2 θ yang tinggi pada 26.5897 *d-spacing* 3.34968 Å sedangkan pada grafit oksida menunjukkan peak 2 θ pada 12.0433 dengan *d-spacing* 7.342887 Å. Hal ini mengindikasikan bahwa grafit telah teroksidasi dengan baik [6]. Selain pola XRD yang berbeda antara grafit dan grafit oksida, terjadi juga peningkatan jarak antar lapisan (*d-spacing*) yang awalnya 3.34968 Å menjadi 8.24477. Terjadinya peningkatan *d-spacing* pada grafit oksida disebabkan oleh adanya penambahan molekul air dan gugus oksigen diantara antar lapisan di dalam grafit oksida [4].



Gambar 2. Perbandingan Hasil Pengujian XRD Grafit dan Oksida dan Graphene

Gambar 2 memperlihatkan hasil XRD dari grafit oksida dan graphene. Pada pola XRD grafit oksida menunjukkan peak 2 θ pada 12.0433 dengan *d-spacing* 7.342887 Å sedangkan pada graphene menunjukkan peak 2 θ pada 24.1908 dengan *d-spacing* 3.676147 Å. Perubahan peak 2 θ pada grafit oksida menjadi graphene tanpa ada peak lain yang terlihat mengindikasikan bahwa grafit oksida telah berubah menjadi lembaran graphene [3]. Dengan berkurangnya jarak antar lapisan grafit oksida yang awalnya 7.342887 Å berkurang menjadi 3.676147 Å. Hal ini menandakan bahwa grafit oksida telah tereduksi dengan baik karena *d-spacing* dari graphene semakin mendekati *d-spacing* dari grafit yaitu 3.34968 Å yang

berarti bahwa gugus fungsi yang berada pada graphene oksida telah tereduksi dengan baik sehingga jarak antar layer dari graphene mengecil.



Gambar 3. Perbandingan hasil pengujian XRD pada temperatur 200°C

Tabel 1.

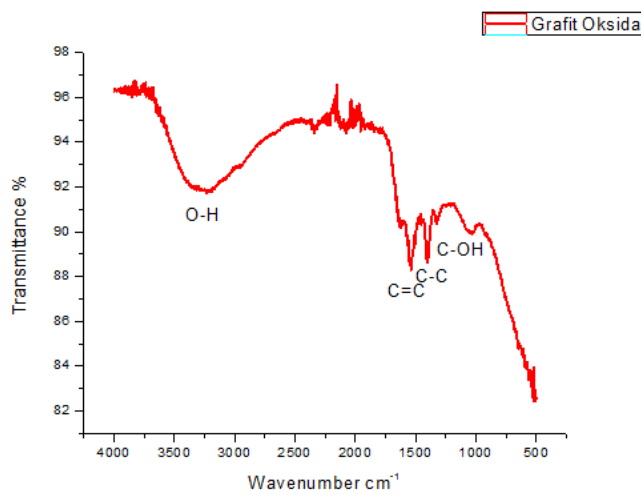
Hasil *d-spacing* yang dihasilkan pada temperatur 200°C dengan variasi massa 0,8 gram, 1,6 gram, dan 2,4 gram

Temperatur	Massa Zn	<i>d-spacing</i>
200°C	0.8 gram	3.67919 Å
	1.6 gram	3.72593 Å
	2.4 gram	3.58022 Å

Gambar 3 menunjukkan pola XRD graphene dari hasil sintesis menggunakan proses *hydrothermal* 200°C. Pada graphene dengan pemberian massa Zn 0.8 gram membentuk peak 2 θ 23.7492 dengan *d-spacing* 3.67919 Å. Graphene dengan pemberian massa Zn 1.6 gram membentuk peak 2 θ 23.8828 dengan *d-spacing* 3.72593 Å dan graphene dengan pemberian massa 2.4 gram massa Zn membentuk peak 2 θ pada 24.1908 dengan *d-spacing* 3.58022 Å. Dari pola XRD pada gambar 4.8 dapat dilihat bahwa pada pola XRD dengan penambahan massa Zn 1.6 gram terlihat ada grafit pada pola XRD yaitu pada peak 2 θ 26.9565. Adanya grafit pada pola XRD ini menandakan proses pengoksidasian dari grafit menjadi grafit oksida kurang baik yang mengakibatkan masih ada grafit yang tidak teroksidasi dan pada saat direduksi grafit tidak bereaksi dan menjadi pengotor pada graphene. Pada tabel 1 terlihat bahwa graphene dengan pemberian massa 1.6 gram Zn tereduksi paling baik dibandingkan dengan pemberian massa 0.8 gram dan 2.4 gram. Hal tersebut dapat dilihat dari panjang *d-spacing* yang dihasilkan.

B. Hasil Pengujian FTIR

Pengujian *Fourier-Transform Infrared* (FTIR) dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk selama proses sintesa. Pengujian ini menggunakan mesin nicoleet IS10 dengan range panjang gelombang sebesar 500-4000 cm⁻¹.



Gambar 5. Hasil Uji FTIR Grafrit Oksida dan Graphene

berjalan dengan baik. Pada *peak* 1403 cm^{-1} C-H deformation Vibrations. Dan pada panjang gelombang 1538 merupakan panjang gelombang dari ikatan C=C aromatik.

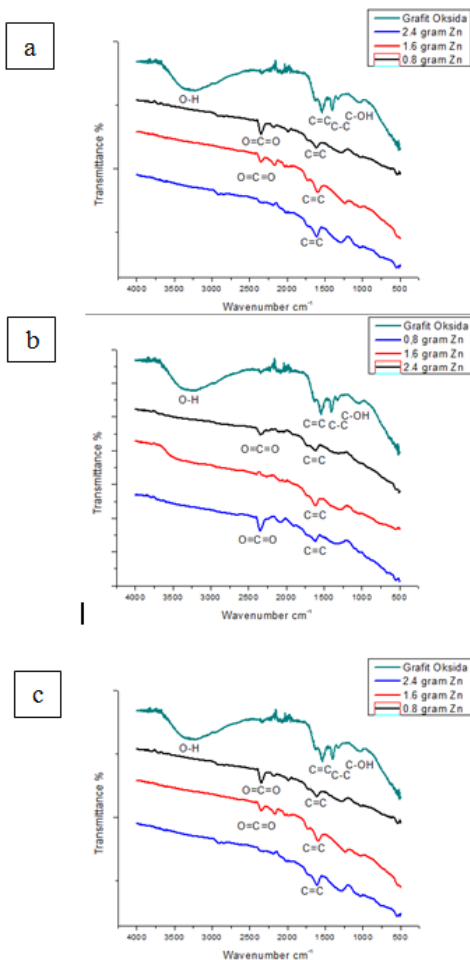
Pada Gambar 6 (a) pada variasi massa 2.4 gram serbuk Zn hanya teridentifikasi ikatan C=C aromatik yang merupakan indikasi terbentuknya *graphene* karena merupakan ikatan utama dari struktur *graphene*. dari grafik tersebut dapat dikatakan bahwa pada pemberian 2.4 gram Zn pada temperatur 160°C terjadi proses reduksi sempurna.

Pada Gambar 6 (b) terdapat proses reduksi sempurna antara grafit oksida menjadi *graphene* pada penambahan 1.6 gram massa Zn pada temperatur 180°C pada proses *hydrothermal*. Sedangkan pada penambahan massa 0.8 gram dan 2.4 gram terdapat ikatan O=C=O yang diduga merupakan gas CO_2 yang berikatan diantara permukaan grafit oksida karena pada umumnya reaksi yang terjadi pada material organik membebaskan gas CO_2 .

C. Hasil Pengujian SEM

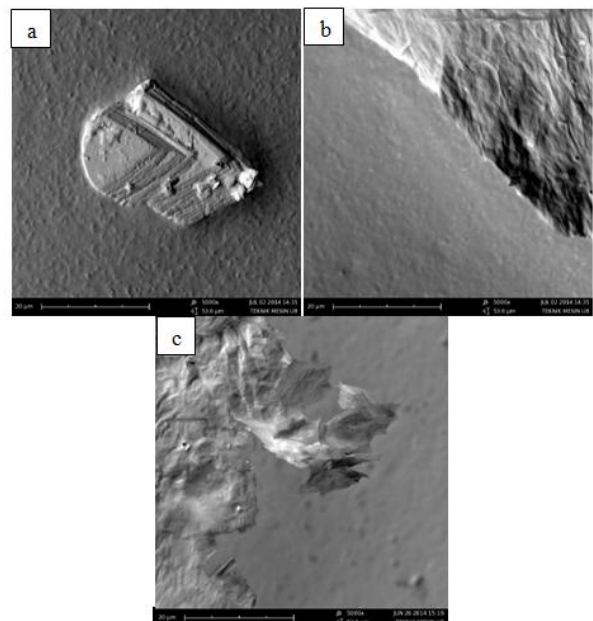
Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM) dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan dan bentuk partikel dari *graphene* yang terbentuk dari tiap-tiap perlakuan. Pengamatan dilakukan dengan menggunakan mesin SEM tipe FEI INSPECT S550 dengan tegangan sebesar 10.000 kv

Evolusi morfologi dari butiran grafit, grafit oksida dan *graphene* pada Gambar 7 (a) terlihat bahwa grafit merupakan butiran besar dan terlihat pula bahwa ada garis – garis pada grafit, hal ini menunjukkan bahwa grafit terdiri dari lembaran *graphene* yang sangat banyak dan menumpuk sehingga membentuk grafit. Pada grafit oksida pada gambar 7 (b) terlihat bahwa terjadi perubahan yang signifikan antara grafit dan grafit oksida yaitu grafit oksida berupa lembaran – lembaran yang tebal, pada *graphene* hasil reduksi dari *graphene* oksida berupa lembaran – lembaran tipis dan ketika diamati dengan SEM tampak agak transparan.

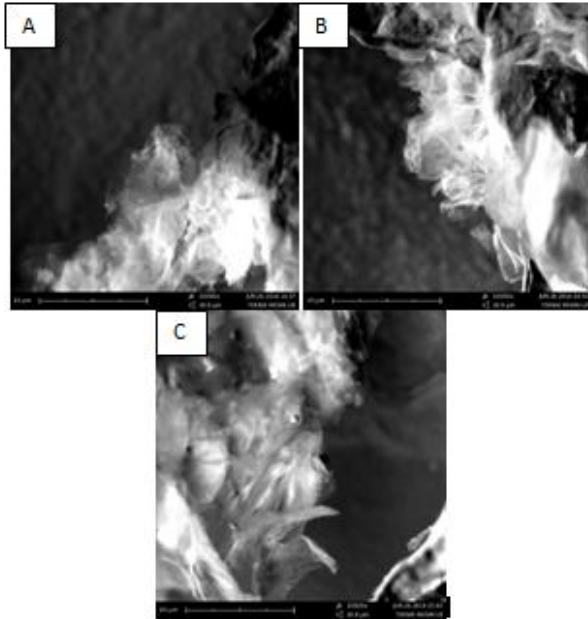


Gambar 6. Spektrum IR pada GO dan *Graphene* Hasil Proses *Hydrothermal* Pada Temperatur (a) 160°C (b) 180°C (c) 200°C

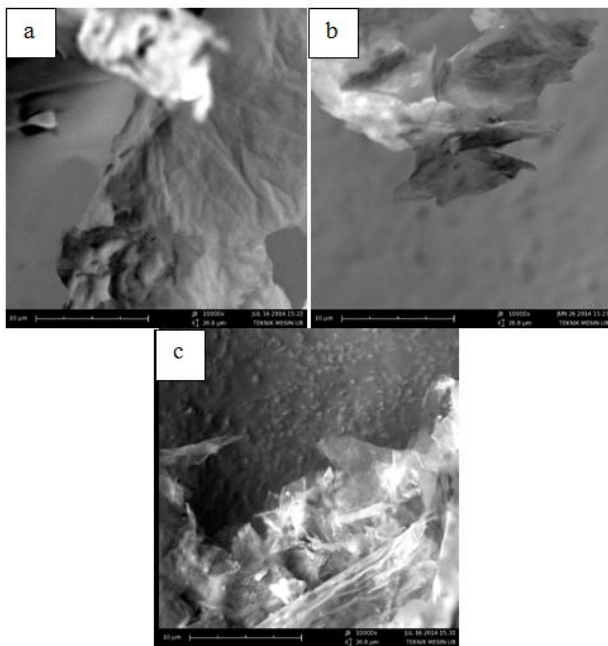
Pada Gambar 5 terdapat *peak* yang muncul pada grafit oksida yaitu pada panjang gelombang 3232 cm^{-1} diidentifikasi sebagai ikatan O-H yang dapat disimpulkan bahwa grafit oksida memiliki kandungan air didalamnya. Pada *peak* 1325 cm^{-1} diidentifikasi sebagai ikatan C-OH yang berarti proses oksidasi dari grafit menjadi grafit oksida



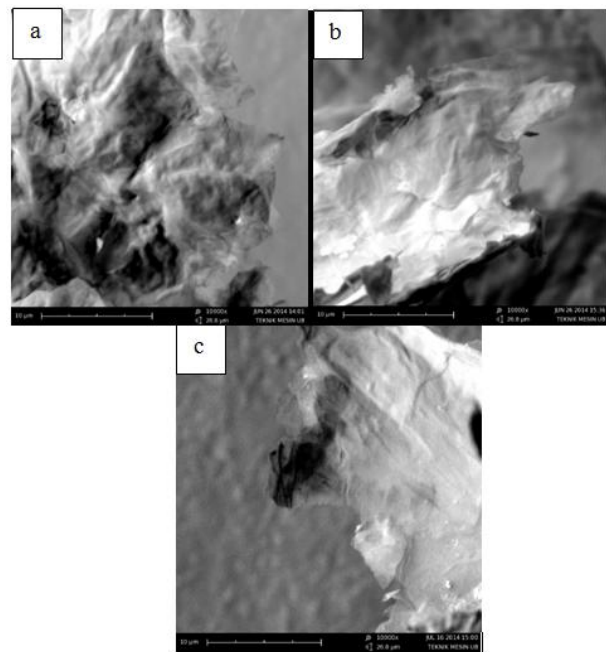
Gambar 7. Hasil Pengamatan SEM (A) Grafit, (B) Grafit Oksida, (C) Graphene dengan perbesaran 5000X



Gambar 8. Hasil Pengamatan SEM pada temperatur hydrothermal 160°C pada penambahan reduktor Zn (A) 0,8 gram (B) 1,6 gram, (C) 2,4 gram dengan perbesaran 10000X



Gambar 9. Hasil Pengamatan SEM pada temperatur hydrothermal 180°C pada penambahan reduktor Zn (A) 0,8 gram (B) 1,6 gram, (C) 2,4 gram dengan perbesaran 10000X



Gambar 10. Hasil Pengamatan SEM pada temperatur hydrothermal 200°C pada penambahan reduktor Zn (A) 0,8 gram (B) 1,6 gram, (C) 2,4 gram dengan perbesaran 10000X

Dari Gambar 8, 9, dan 10 terlihat bahwa seiring dengan bertambahnya serbuk zinc yang digunakan dalam proses reduksi maka *graphene* yang terbentuk semakin tipis.

D. Hasil Pengujian Konduktivitas Elektrik

Tabel 2.

Hasil Pengujian Nilai Konduktivitas Elektrik Untuk Variasi Massa

Material	Temperatur (°C)	Massa Zn (gram)	Konduktivitas listrik (S/cm)
<i>graphene</i>	160	0.8	0.001142
		1.6	0.002456
		2.4	0.001859
	180	0.8	0.004508
		1.6	0.002648
		2.4	0.007317
	200	0.8	0.001208
		1.6	0.012526
		2.4	0.007282

Pada Tabel 2 merupakan hasil pengujian nilai konduktivitas elektrik dari material *graphene* yang dihasilkan dengan variasi massa Zn. Didapatkan dari data bahwa pada temperatur 160°C *graphene* yang memiliki konduktivitas tertinggi pada massa 1.6 gram. Pada temperatur 180°C konduktivitas elektrik tertinggi pada *graphene* pada massa 2.4 gram dan untuk temperatur 200°C pada massa 1.6. dari gambar 4.17 dapat dilihat pada penambahan massa Zn 1.6 konduktivitas elektrik cenderung naik hanya saja pada temperatur 180°C konduktivitas elektrik pada massa 1.6 gram menurun.

IV. KESIMPULAN/RINGKASAN

Pada penelitian *graphene* dapat disintesis menggunakan metode *hydrothermal* dengan variasi reduktor serbuk Zn 0.8 gram, 1.6 gram dan 2.4 gram serta variasi temperatur *hydrothermal* sebesar 160°C, 180°C dan 200°C. *Graphene* yang memiliki sifat terbaik dengan penggunaan reduktor 2.4 gram Zn dan temperatur *hydrothermal* 200°C. didapati seiring dengan penambahan serbuk Zn akan menjadikan morfologi *graphene* menjadi semakin tipis. Nilai Konduktivitas elektrik tertinggi didapatkan dari variasi penambahan serbuk Zn sebesar 1.6 gram dengan temperatur *hydrothermal* 200°C yaitu sebesar 0.012526 S/cm.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ciesielski Artur, Samor Paolo. "Graphene via sonication assisted liquid-phase Exfoliation". Chem Soc Rev(2013)
- [2] Geng Zhi-gang et al. "A Green and Mild Approach of Synthesis of Highly-Conductive Graphene Film by Zn Reduction of Exfoliated Graphite Oxide". Chin. J. Chem. Phys (2012). Vol 25 No.4:494-500.
- [3] K.R. Koch et al. "Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide". Journal of Chemical Education (1982). 59(11): p. 973
- [4] Marcano Daniela C et al. "Improved Synthesis of Graphene Oxide". ACS NANO (2010) vol 4 No.8:4806-4814
- [5] Shen Jiangfeng et al. "Facile Synthesis and Application of Ag-Chemically Converted Graphene Nanocomposite". Nano Res (2010) 3: 339-349
- [6] Zhou Tiannan et al. "A Simple And Efficient Methode To Prepare Graphene By Reduced Of Graphite Oxide With Sodium Hydrosulfite". Nanotechnology (2011) 22. 045704
- [7] Zhu Yanwu, et al. "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Application". Adv.Mater (2010),22:3906-3924.