

Sintesis *Graphene* Melalui Iradiasi *Microwave* Sebagai Sensor Metanol

Endah Fitriani Rahayu^{*a}, Alfi Nurul Amalia^a

^aJurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang, Semarang, 50229, Indonesia

INFO ARTIKEL

Diterima 31 Januari 2020
Disetujui 28 April 2020

Key word:
graphene, microwave, sensing gas, methanol

Kata kunci:
graphene, microwave, sensor gas, metanol

ABSTRACT

Graphene is a 2 dimensional material that has unique properties, include has a very high surface area ($\sim 2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) which can adsorb the target gas. Unlike other gas sensors, graphene sensors can be operated under ambient conditions and at room temperature. The interaction between methanol gas and graphene results in changes in conductivity and resistivity that make graphene a good sensor element. The structure and electronic properties of graphene depend on the synthesis process. Hummers and microwave irradiation methods are chosen because the effective cost production is which producing graphene with high sensitivity to the gas target. Of the three variations of graphene making from Graphene Oxide (GO) via microwave irradiation, 0.1 g-450 Watt, 0.1 g-630 Watt and 0.02 g-450 Watts showed the highest sensitivity in the variation of 0.02g-450 Watts graphene. This indicates that the smaller GO mass and the higher the microwave power form the more optimal graphene properties, especially for gas sensors.

ABSTRAK

Graphene merupakan material 2 dimensional yang mempunyai sifat unik salah satunya memiliki luas permukaan sangat tinggi ($\sim 2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) yang dapat mengadsorpsi gas target. Tidak seperti sensor gas lainnya, sensor *graphene* dapat dioperasikan di bawah kondisi sekitar dan pada suhu kamar. Interaksi antar gas metanol dengan *graphene* menghasilkan perubahan pada sifat konduktivitas dan resistensinya yang membuat *graphene* menjadi elemen sensor yang baik. Struktur dan sifat elektronik *graphene* tergantung pada proses sintesisnya. Metode *Hummers* dan *microwave irradiation* dipilih karena biaya produksi efektif, menghasilkan *graphene* dengan sensitivitas tinggi terhadap target gas. Dari ketiga variasi pembuatan *graphene* dari *Graphene Oxide (GO)* melalui *microwave irradiation* yaitu 0,1 g-450 Watt, 0,1 g-630 Watt dan 0,02 g-450 Watt menunjukkan sensitivitas paling tinggi pada variasi *graphene* 0,02 g-450 Watt. Hal ini mengindikasikan semakin kecil massa GO dan semakin tinggi daya *microwave* membentuk sifat *graphene* yang lebih optimal terlebih untuk sensor gas.

**e-mail:*
endah_danis@mail.unnes.ac.id
**Telp:*
085290257663

Pendahuluan

Minat terhadap *graphene* telah meningkat secara eksponensial sejak penemuannya karena sifatnya yang luar biasa. Salah satu karakteristik *graphene* adalah keteraturan dalam susunan atom karbon yang membentuk hampir sempurna. Setiap atom

karbon pada lapisan *graphene* memiliki hibridisasi sp^2 yang memiliki orbital π . Struktur material *graphene* terdiri dari dua atom tidak ekuivalen yang terhubung dengan jarak antar karbon 1.44 \AA [1]. Keteraturan atom *graphene* yang sangat tinggi dan sangat minim bahkan tanpa cacat timbul sebagai akibat ikatan atom-

atom karbon yang kuat. Ikatan kimia atom-atom karbon pada material graphene merupakan superposisi 2s, dengan orbital 2px dan 2py memberikan kesetimbangan energi pada kisi-kisi heksagonal 2D dan ikatan σ dengan 3 atom karbon yang berdekatan [2]. Karena mobilitas elektronnya yang tinggi pada suhu kamar, grafit menunjukkan sensitivitas tinggi yang merupakan sifat yang diperlukan dalam aplikasi penginderaan lingkungan dan industri.

Microwave bekerja dengan melewati radiasi gelombang mikro pada molekul air, lemak, maupun gula yang sering terdapat pada bahan. Molekul-molekul ini akan menyerap energi elektromagnetik. Di dalam *microwave*, gelombang mikro yang sudah didistribusikan mampu mengubah arah molekul-molekul dengan kecepatan yaitu sekitar 2450 Megahertz atau 2,45 milyar siklus perdetik. Pergerakan molekul menciptakan panas seiring dengan timbulnya gesekan antara molekul yang satu dengan molekul lainnya. Energi panas yang dihasilkan oleh peristiwa inilah yang berfungsi sebagai agen pemanasan di dalam *microwave* [3].

Graphene memiliki permukaan spesifik teoretis yang luas ($\sim 2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Semua atom dari satu lembar *graphene* lapisan tunggal dapat dianggap sebagai atom permukaan dan mereka mampu mengadsorpsi molekul gas, sehingga menyediakan area penginderaan besar. Interaksi antara lembaran *graphene* dan adsorbat dapat bervariasi dari interaksi *van der Waals* yang lemah untuk ikatan kovalen yang kuat. Semua interaksi ini akan mengganggu sistem elektronik *graphene*, yang dapat dengan mudah dipantau dengan metode elektronik. Perubahan yang sangat kecil dalam resistensi disebabkan oleh gas pengadsorpsi dapat dideteksi lembaran *graphene* bahkan hingga tingkat molekul. Dalam artikel ini, kita akan membahas *graphene* sebagai sensor gas berdasarkan bahan *graphene*, metode sintesis, aspek, termasuk mekanisme penginderaan, dan prospektif masa depan.

Bahan dan Metode

Bahan yang digunakan pada penelitian ini, yaitu grafit sintetis, H_2SO_4 p.a, serbuk NaNO_3 , serbuk KMnO_4 , H_2O_2 p.a, HCl 10%,

etanol 10%, Ni *foam*, metanol p.a, aquademin, dan es batu.

Sintesis Graphene Oxide (GO)

Grafit sintetis ditimbang sebanyak 2 gram, NaNO_3 1 gram dan KMnO_4 6 gram. Larutan H_2SO_4 p.a diukur dengan volume 46 mL dan H_2O_2 p.a dengan volume 6 mL. Selanjutnya seperangkat alat refluks disiapkan di atas *magnetic stirrer*. Grafit sintetis dan H_2SO_4 p.a dicampur dalam seperangkat alat refluks dan diaduk selama 5 menit, kemudian serbuk NaNO_3 ditambahkan secara perlahan dan diaduk selama 30 menit pada suhu di bawah 20°C . Setelah itu serbuk KMnO_4 ditambahkan secara perlahan selama 30 menit. Selanjutnya suhu dinaikkan menjadi 40°C dan aquades sebanyak 80 mL dimasukkan, ditunggu selama 30 menit. Kemudian suhu dinaikkan menjadi di atas 75°C lalu aquades 200 mL dan H_2O_2 p.a ditambahkan dan diaduk selama 90 menit. Ditunggu semalaman hingga terbentuk endapan. Sampel endapan GO yang telah dihasilkan dicuci menggunakan sentrifuga berkali-kali menggunakan etanol 10%, HCl 10%, dan aquademin agar pH mendekati 7. Endapan GO dioven pada suhu 80°C selama 24 jam untuk menghilangkan kadar airnya.

Sintesis Graphene

Padatan *graphene oxide* yang telah kering ditimbang dalam variasi massa yaitu dua kali 0,1 g dan satu kali 0,02 g. Disiapkan juga pelarut air (aquades) masing-masing 200 mL dan botol sampel untuk tempat sampel. Masing-masing massa padatan *graphene oxide* dilarutkan dalam 200 mL aquades dan dilakukan proses ultrasonikasi selama 30 menit. Larutan baku *graphene oxide* diambil sebanyak 120 mL diletakkan dalam cawan khusus *microwave*. Kemudian proses *microwave* dilakukan dengan variasi daya 50% (450 watt) dan 70% (630 Watt) dan 5 mL larutan pada rentang waktu 1, 5, 10, 15, 20 menit.

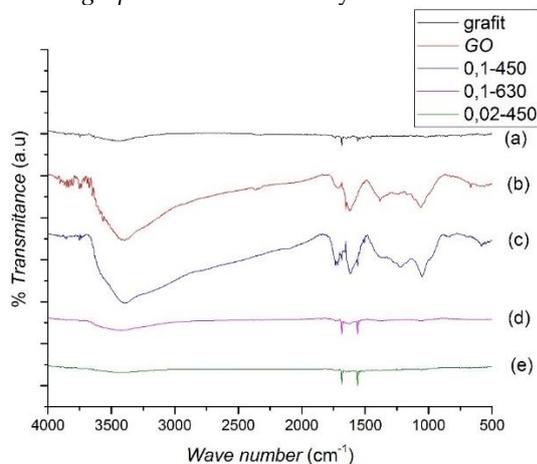
Preparasi sampel uji resistensi

Substrat Ni *foam* diukur dan dipotong berbentuk lingkaran dengan diameter 3 cm sebanyak tiga buah. Larutan *graphene* yang digunakan untuk membuat sampel uji resistensi adalah 0,015 g dalam 15 mL (1 ppm).

Substrat yang sudah dipotong kemudian direndam pada masing-masing larutan *graphene* dan dimasukkan ke dalam alat ultrasonikator. Proses ini dilakukan 30 menit agar *graphene* dapat tersebar merata pada substrat Ni foam. Kemudian sampel dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 2 jam.

Hasil dan Pembahasan

Seiring dengan pemanasan GO terjadi pula pemutusan ikatan antara karbon dengan gugus gugus yang menempel padanya. *Graphene oxide* mempunyai sifat hidrofilik yaitu menyukai air sehingga mudah larut dalam air menghasilkan larutan berwarna coklat, sedangkan *graphene* sendiri mempunyai sifat hidrofobik yang sukar larut dalam air. Semakin lama proses *microwave* semakin keruh dan tidak larut pula larutan GO yang mengindikasikan bahwa *graphene* semakin banyak terbentuk.

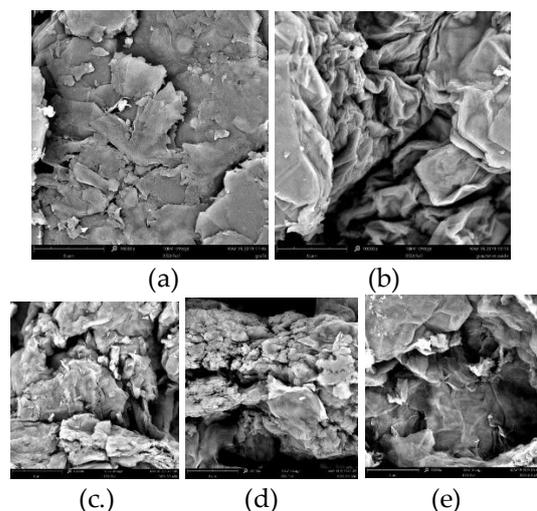


Gambar 1. Grafik hasil uji spektra FTIR (a) grafit, (b) GO, (c) *graphene* dengan variasi 0,1 g dalam 450 Watt, (d) *graphene* dengan variasi 0,1 g dalam 630 Watt dan (e) 0,02 g dalam 450 Watt.

Beberapa gugus fungsi dari GO dapat diketahui seperti O–H, C=O, C–OH, and C–O [4]. Karakteristik pada puncak panjang gelombang $\sim 3464 \text{ cm}^{-1}$ diyakini sebagai O–H *stretching* dari golongan hidroksil dan karbonil, karakteristik lainnya terdapat pada puncak panjang gelombang $\sim 1639 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan C=O, $\sim 1288 \text{ cm}^{-1}$ merupakan C–OH, $\sim 1493 \text{ cm}^{-1}$ menandakan keberadaan C=C dari domain grafit yang belum teroksidasi, dan $\sim 1003 \text{ cm}^{-1}$ merupakan C–O yang juga diyakini sebagai golongan asam karboksilat dan karbonil [5]. Berikut merupakan grafik hasil

spektra FTIR pada gambar 1.

Variasi ketiga pembuatan *graphene* yang kedua yaitu menggunakan massa 0,02 g dan daya *microwave* 450 Watt diperoleh ikatan O–H asam karboksilat dengan cekungan kecil pada panjang gelombang $3420,3 \text{ cm}^{-1}$ yang mempunyai transmitansi sebesar 96,42% (absorbansi=0,0158), ikatan C=O pada panjang gelombang $1685,7 \text{ cm}^{-1}$ mempunyai transmitansi sebesar 96,58% (absorbansi=0,0151), dan ikatan C=C alkena pada panjang gelombang $1559,99 \text{ cm}^{-1}$ mempunyai transmitansi 96,42% (absorbansi=0,01583). Hal ini menandakan variasi ketiga lebih banyak tereduksi dibandingkan dengan variasi pertama dan kedua, dibuktikan dengan ikatan O–H asam karboksilat yang mempunyai absorbansi paling rendah. Variasi ketiga dengan variasi pertama sama sama menggunakan daya *microwave* 450 Watt yang membedakan adalah massa GO yang direduksi. Keduanya memberikan hasil yang berbeda secara signifikan, sehingga dapat disimpulkan bahwa massa GO dapat mempengaruhi proses reduksi oleh gelombang *microwave* yaitu semakin kecil massa GO maka semakin besar kemungkinan tereduksi dalam daya yang sama.



Gambar 2. Hasil karakterisasi SEM (a) Grafit perbesaran 10000x, (b) GO perbesaran 10000x, (c) *graphene* variasi 0,1 g-450 Watt perbesaran 10000x, (d) *graphene* variasi 0,1 g-630 Watt perbesaran 10000x dan (e) *graphene* variasi 0,02 g-450 Watt perbesaran 10000x.

Analisis menggunakan SEM (Scanning Electron Microscopy) bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan dan ukuran butiran suatu sampel. Berdasarkan analisis menggunakan SEM, diperoleh morfologi ruang pada sampel grafit, GO dan *graphene* dengan variasi 0,1 g - 450 Watt, 0,1 g - 630 Watt dan 0,02 g - 450 Watt dengan perbesaran masing masing adalah 10000x.

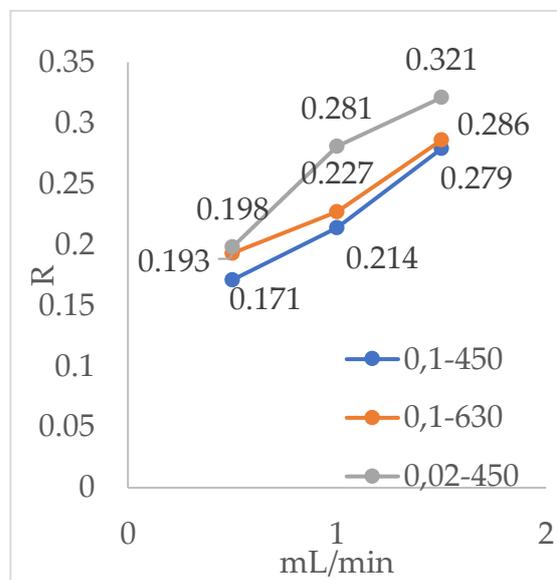
Dari gambar SEM, jelas bahwa grafit mempunyai lembaran-lembaran dan gambar SEM dari GO yang terkelupas. Ini jelas menunjukkan bahwa bagaimana lembaran *graphene* dikelupas [6]. *Graphene oxide* dan *graphene* keduanya efisien dikelupas untuk membentuk lembaran tipis yang terpisah dan berkerut untuk membentuk struktur berpori. Sebagai perbandingan, *graphene* terdiri dari lembaran yang lebih tipis dan pori-pori lebih kecil dari *graphene oxide* [7]. Menurut [4], dengan adanya hasil SEM dimensi dapat diamati. Struktur lipatan dapat ditemukan pada permukaan dan tepi dari bubuk *rGO (graphene)*. Lipatan tersebut adalah morfologi khas dari *graphene*. Alasan yang mungkin merupakan perlakuan pada suhu tinggi dan waktu lama.

Mekanisme penginderaan gas dari *graphene* umumnya berasal dari adsorpsi / desorpsi molekul gas (yang bertindak sebagai donor atau akseptor elektron) pada permukaan *graphene*, yang mengarah pada perubahan konduktansi *graphene* [8].

Dalam penelitian ini digunakan uap metanol sebagai zat yang dideteksi. Uap metanol tidak masuk ke dalam *graphene* melainkan hanya di permukaan sehingga uap metanol tersebut mudah untuk dilepaskan kembali. Uap metanol bertindak sebagai dopan sementara ke lapisan *graphene* dan mengubah konsentrasi elektronik lokalnya, perubahan resistensi yang diamati mengindikasikan bahwa molekul uap terikat dekat sampel, dengan demikian mengubah lingkungan elektrostatik pembawa muatan. Gugus $-CH_3$ terikat dengan lemah dengan *graphene* [9]. Untuk reaksi pada permukaan sp^2 gugus alkil dan alkil halida memungkinkan diidentifikasi dalam ikatan kovalen C-C [10]. Ikatan antarmolekul kovalen bersifat lemah sehingga untuk memutuskannya hanya diperlukan energi yang kecil. Di sisi lain, jika

senyawa terlalu kecil atau memiliki interaksi terlalu lemah permukaan senyawa akan terdesorpsi dari permukaan sebelum reaksi apapun dapat terjadi [10].

Hasil karakterisasi nilai resistensi pada tiga variasi *graphene* dan tiga variasi laju alir uap metanol menggunakan alat LCR-Meter 9183 diketahui pada grafik berikut ini.



Gambar 3. Grafik hasil uji resistensi uap metanol pada *graphene*.

Gambar 3 menunjukkan hasil resistensi terhadap laju alir uap metanol. Pada variasi pertama yaitu *graphene* yang telah disintesis dengan variasi 0,1 g menggunakan daya 450 Watt dihasilkan resistensi pada laju alir uap metanol 0,5 mL/min sebesar 0,171 Ω pada laju alir 1 mL/min 0,214 Ω dan laju alir 1,5 mL/min 0,279 Ω . Hal ini sesuai teori yaitu apabila semakin banyak uap molekul menyentuh sensor maka resistensi semakin naik.

Variasi kedua yaitu *graphene* yang disintesis pada variasi 0,1 g menggunakan daya 630 Watt dihasilkan resistensi yang lebih tinggi dari variasi pertama yaitu pada laju alir 0,5 mL/min resistensi sebesar 0,193 Ω kemudian pada laju alir 1 mL/min resistensi sebesar 0,227 Ω dan pada laju alir 1,5 mL/min resistensi sebesar 0,286 Ω . Variasi kedua lebih tinggi resistensinya daripada variasi pertama, hal ini dikarenakan variasi kedua menggunakan daya *microwave* yang lebih besar, kemungkinan terbentuk *graphene* semakin banyak, sehingga kemampuan mendeteksi molekul uap metanol menjadi semakin besar. Variasi ketiga

menggunakan variasi sintesis *graphene* 0,02 g dengan daya 450 Watt menghasilkan resistensi yang paling tinggi yaitu pada laju alir 0,5 mL/min resistensi sebesar 0,198 Ω , kemudian pada laju alir 1 mL/min sebesar 0,281 Ω dan laju alir 1,5 mL/min sebesar 0,321 Ω . Hal ini membuktikan bahwa variasi ketiga memiliki kemampuan mendeteksi yang paling bagus di antara dua variasi lainnya.

Kesimpulan

Variasi massa GO dan daya microwave mempengaruhi nilai absorbansi pada panjang gelombang yang sama. Semakin sedikit massa dan semakin tinggi daya maka GO semakin tereduksi. Berdasarkan hasil uji spektra FTIR menunjukkan terdapat perubahan struktur. Semakin sedikit massa dan semakin tinggi daya maka gugus fungsi semakin berkurang. Gugus fungsional pada GO dan *graphene* yang dapat diidentifikasi adalah ikatan O-H asam karboksilat, ikatan rangkap C=C alkena dan ikatan C-O. Pengaruh massa GO dan daya microwave mempengaruhi kepekaan sensor. Massa paling sedikit (0,02 g) dengan daya microwave paling tinggi (630 Watt) menghasilkan sensor dengan kepekaan paling baik. Resistensi dapat berubah seiring dengan perubahan lingkungan di sekitarnya. Semakin tinggi stimulus uap metanol yang diberikan maka resistensi yang dihasilkan akan semakin tinggi.

Daftar Pustaka

1. Terrones, M.; Botello-Méndez, A.R.; Campos-Delgado, J.; López-Urías, F.; Vega-Cantú, Y.I.; Rodríguez-Macías, F.J.; Elías, A.L.; Muñoz-Sandoval, E.; Cano-Márquez, A.G.; Charlier, J.-C. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* **2010**, *5*, 351–372, doi:10.1016/j.nantod.2010.06.010.
2. Choi, W.M.; Shin, K.S.; Lee, H.S.; Choi, D.; Kim, K.; Shin, H.J.; Yoon, S.M.; Choi, J.Y.; Kim, S.W. Selective growth of ZnO nanorods on SiO₂/Si substrates using a graphene buffer layer. *Nano Research* **2011**, *4*, 440–447, doi:10.1007/s12274-011-0100-6.
3. Ningrum, A.S. dan D.K. Pengeringan Kunyit Menggunakan Microwave dan Oven. *Universitas Diponegoro* **2008**.
4. Cao, N.; Zhang, Y. Study of Reduced Graphene Oxide Preparation by Hummers' Method and Related Characterization. *Journal of Nanomaterials* **2015**, *2015*, doi:10.1155/2015/168125.
5. Chen, W.; Yan, L.; Bangal, P.R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon* **2009**, *48*, 1146–1152, doi:10.1016/j.carbon.2009.11.037.
6. Arthi G, P.B.; BD, L. A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology* **2015**, *06*, 1–4, doi:10.4172/2157-7439.1000253.
7. Xu, B.; Yue, S.; Sui, Z.; Zhang, X.; Hou, S.; Cao, G.; Yang, Y. What is the choice for supercapacitors: Graphene or graphene oxide? *Energy and Environmental Science* **2011**, *4*, 2826–2830, doi:10.1039/c1ee01198g.
8. Lu, G.; Ocola, L.E.; Chen, J. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 445502, doi:10.1088/0957-4484/20/44/445502.
9. Liu, X.Y.; Zhang, J.M.; Xu, K.W.; Ji, V. Improving SO₂ gas sensing properties of graphene by introducing dopant and defect: A first-principles study. *Applied Surface Science* **2014**, *313*, 405–410, doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.223.
10. Held, P.A.; Fuchs, H.; Studer, A. Covalent-Bond Formation via On-Surface Chemistry. *Chemistry - A European Journal* **2017**, *23*, 5874–5892, doi:10.1002/chem.201604047.