



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**SINTESIS IN SITU CARBON NANOTUBE TERORIENTASI  
TEGAK PADA CARBON PAPER SEBAGAI PENYANGGA  
KATALIS PADA PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL  
CELL (PEMFC)**

**SKRIPSI**

**SIGIT HARGIYANTO  
0806456852**

**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
DEPOK  
JUNI 2012**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**SINTESIS IN SITU CARBON NANOTUBE TERORIENTASI  
TEGAK PADA CARBON PAPER SEBAGAI PENYANGGA  
KATALIS PADA PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL  
CELL (PEMFC)**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana**

**SIGIT HARGIYANTO  
0806456852**

**FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
DEPOK  
JUNI 2012**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Sigit Hargiyanto

NPM : 0806456852

Tanda Tangan :



Tanggal : 26 Juni 2012

## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :  
Nama : Sigit Hargiyanto  
NPM : 0806456852  
Program Studi : Teknik Kimia  
Judul Skripsi : Sintesis In Situ *Carbon Nanotube* Terorientasi  
Tegak Pada *Carbon Paper* Sebagai Penyangga  
Katalis Pada *Proton Exchange Membrane Fuel  
Cell*


Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA (  )

Penguji I : Dr. Ir. Asep Handaya Saputra M.Eng. (  )

Penguji II : Kamarza Mulia, PhD (  )

Penguji III : Ir. Yuliusman, M.Eng. (  )

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 26 Juni 2012

## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur bagi Tuhan Yang Maha Esa atas segala berkat dan rahmat-Nya sehingga seminar ini dapat diselesaikan tepat pada waktunya. Dalam penyusunan makalah ini, penulis banyak mendapatkan bantuan, bimbingan, dan dukungan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA. selaku pembimbing skripsi di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia (DTK FTUI) atas bimbingan, ilmu, waktu, dan saran dalam pembuatan skripsi ini.
2. Bapak Ir. Yuliusman, M.Eng selaku koordinator skripsi, Ibu Eva Fathul K, ST. MT. selaku pembimbing akademis dan para dosen DTK FTUI yang telah membimbing dan memberikan ilmu yang sangat berguna.
3. Keluarga (Ayah, Ibu, dan Adik tercinta) di rumah yang telah memberikan semangat, kasih sayang, dukungan, dan doa.
4. Mang Ijal dan Mang Jajat yang telah membantu teknis penggunaan peralatan selama di bengkel dan laboratorium RPKA.
5. Mang Jajat dan Mang Ijal, Mas Opik, Mas Sri, Mas Eko, Mas Mughni, Mas Her, Mas Rinan, Mbak Yanti, Mbak Ita, serta seluruh karyawan DTK UI atas bantuannya dalam administrasi dan perlengkapan skripsi.
6. Bagas Triyatmojo, M. Habiburohman, Fazza I.H.R., M. Afreza Sidiq, M. Mada Indra H., Adibowo Mursid, Iqbal Faturahman, Fikri Aulia R., Migel Aldila, atas persahabatan, dukungannya serta dalam bertukar wawasan, ilmu dan ruangan kosan untuk menyelesaikan skripsi ini.
7. Ade Sri Rahayu, Gina Anisa, Rainer Christian selaku tim satu bimbingan, serta Nur Muchamad Arifin, Ryan Januar, Miradha Herdini Widiatmi, dan Rita Yulianda selaku satu team bimbingan *Fuel cell*, terima kasih atas bantuan dan kerjasamanya.

8. Teman-teman Teknik Kimia 2008 yang telah memberi dukungan dari awal hingga akhir penyusunan skripsi ini
9. Serta semua pihak yang telah membantu penyusunan skripsi ini baik secara langsung ataupun tidak langsung.

Semoga Tuhan YME membalas kebaikan dan bantuan yang telah diberikan. Penulis menyadari bahwa masih terdapat banyak kekurangan dalam skripsi ini, oleh sebab itu kritik dan saran yang membangun sangat penulis harapkan untuk pengembangan penelitian dalam skripsi ini

Depok, 26 Juni 2012

Sigit Hargiyanto

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

---

Sebagai sivitas akademika Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Sigit Hargiyanto

NPM : 0806456852

Program Studi : Teknik Kimia

Departemen : Teknik Kimia

Fakultas : Teknik

Jenis Karya : Skripsi

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul:

**Sintesis In Situ *Carbon Nanotube* Terorientasi Tegak Pada *Carbon Paper* Sebagai Penyangga Katalis Pada *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC)**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 26 Juni 2012

Yang menyatakan



(Sigit Hargiyanto)

## ABSTRAK

Nama : Sigit Hargiyanto  
Program Studi : Teknik Kimia  
Judul : Sintesis In Situ Carbon Nanotube Terorientasi Tegak Pada Carbon Paper Sebagai Penyangga Katalis Pada Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

Pemanfaatan PEMFC masih memiliki kendala, yakni degradasi penyangga katalis berupa *carbon black*. *Carbon black* dapat diganti dengan *carbon nanotube* (CNT) yang terorientasi tegak karena menghasilkan kinerja lebih tinggi. Pada penelitian ini CNT ditumbuhkan diatas *carbon paper* menggunakan metode *floating catalyst-CVD* dengan variasi temperatur 700°C-900°C, sumber karbon berupa metana, dan katalis ferrocene yang dipanaskan 200°C pada *bubbler*. Konversi metana meningkat dengan meningkatnya suhu reaktor. *Carbon loss* pada 700°C, 800°C, dan 900°C sebesar 98,31%, 95.01% dan 96.69%, tingginya *carbon loss* dikarenakan sedikitnya katalis yang terdeposisi pada carbon paper. Hasil SEM menunjukkan CNT terorientasi tegak pada suhu penumbuhan 800°C dan 900°C dengan OD dan panjang sebesar 36 nm dan 10 µm. Hasil yang didapatkan kurang efektif untuk aplikasi fuel cell, karena densitas CNT yang terbentuk rendah dan besarnya rasio diameter dan panjang CNT.

**Kata kunci:** *Aligned Carbon Nanotube, Carbon Paper, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, metana*



## ABSTRACT

Name : Sigit Hargiyanto  
Study Program : Chemical Engineer  
Title : Synthesis In Situ of Vertically Aligned Carbon Nanotube on Carbon Paper as Catalyst Support in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

Utilization of PEMFC still have constraints, which is degradation of catalyst support carbon black. Carbon black can be replaced with vertically aligned carbon nanotube as it results in higher performance. In this study CNT directly grown on carbon paper using floating catalyst-CVD method with temperature variation 700°C-900°C, using methane as carbon source, and catalyst ferrocene heated at 200°C in bubbler. Methane conversion increases with increasing temperature of reactor. Carbon loss at 700°C, 800°C, and 900°C are 98.31 %, 95.01%, and 96.69% respectively, the high carbon loss due to slightly catalyst deposited on carbon paper. SEM results showed vertically aligned CNT growth at 800 °C and 900°C with OD and length are 36 nm and 10 µm respectively. The results obtained are less effective for fuel cell applications, because of the low density of CNT formed and the higher ratio of diameter and length of the CNT.

**Kata kunci:** *Aligned Carbon Nanotube, Carbon Paper, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, methane.*

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS</b> .....	ii
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	iii
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	iv
<b>HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI</b> .....	vi
<b>ABSTRAK</b> .....	vii
<b>ABSTRACT</b> .....	viii
<b>DAFTAR ISI</b> .....	ix
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	xi
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xii
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	xiii
<b>DAFTAR SINGKATAN</b> .....	xiv
<b>BAB 1 PENDAHULUAN</b> .....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2. Rumusan Masalah .....	3
1.3. Tujuan Penelitian.....	3
1.4. Ruang Lingkup Masalah.....	3
1.5. Sistematika Penulisan .....	3
<b>BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	5
2.1 <i>Fuel Cell</i> .....	5
2.2. <i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)</i> .....	5
2.3 Struktur PEMFC.....	6
2.3.1 Bipolar Plate .....	7
2.3.2 Membrane Electrode Assemblies (MEA) .....	7
2.3.3 End Plate.....	9
2.4 Degradasi Karbon Sebagai Penyangga Katalis .....	9

2.5 Sintesis Aligned CNT .....	11
2.5.1 Metode Termal Pirolisis .....	12
2.5.2 Pemilihan Katalis .....	14
2.5.3 Pemilihan Sumber Karbon .....	18
2.5.4 Penggunaan CNT Sebagai Katalis Suport .....	18
2.6 Reaksi Dekomposisi Metana.....	20
2.7 Produk Reaksi Dekomposisi Metana.....	21
2.7.1 Hidrogen.....	21
2.7.2 Nanokarbon .....	21
2.8 SEM ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> ).....	23
<b>BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN</b> .....	24
3.1 Rancangan Penelitian.....	24
3.2 Alat dan Bahan Penelitian.....	25
3.3 Rincian Kegiatan Penelitian.....	27
<b>BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN</b> .....	30
4.1 Uji Panjang Efektif Reaktor.....	30
4.2 Preparasi Karbon Paper .....	31
4.3 Pengaruh Temperatur.....	32
4.3.1 Pengaruh Temperatur Terhadap Konversi.....	32
4.3.2 Pengaruh Temperatur terhadap yield karbon.....	34
4.4 Carbon Loss .....	35
4.5 Perbandingan Karakterisasi Menggunakan SEM.....	36
<b>BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN</b> .....	42
5.1 Kesimpulan .....	42
5.2 Saran .....	43
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	44
<b>LAMPIRAN</b> .....	49

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1.</b> <i>Fuel cell stack</i> (Yuan et.al., 2005) .....	6
<b>Gambar 2.2.</b> Struktur MEA (Chen, 2008) .....	8
<b>Gambar 2.3</b> Skema CVD (Yulianti, 2009) .....	11
<b>Gambar 2.4.</b> Jenis model pertumbuhan CNT .....	12
<b>Gambar 2.5.</b> hubungan antara orbital kosong dengan aktivitas katalis pada reaksi dehidrogenasi etilen (kurva <i>volcano</i> ) (Manggiasih, 2011). .....	14
<b>Gambar 2.6.</b> Perbandingan kinerja pada beberapa referensi .....	16
<b>Gambar 3.1</b> Diagram Alir Penelitian.....	24
<b>Gambar 3.2.</b> skema rangkaian alat reaksi .....	27
<b>Gambar 4.1.</b> profil temperature di dalam reaktor.....	30
<b>Gambar 4.2.</b> carbon paper yang telah dipotong .....	31
<b>Gambar 4.3.</b> Acid Treatment pada carbon paper .....	31
<b>Gambar 4.4.</b> Profil Konversi metana terhadap waktu .....	32
<b>Gambar 4.5.</b> Profil konversi rata-rata metana terhadap temperature .....	33
<b>Gambar 4.6.</b> Perbandingan yield karbon terhadap temperature.....	35
<b>Gambar 4.7.</b> Deposit karbon pada ujung keluaran reactor .....	36
<b>Gambar 4.8.</b> Morfologi <i>carbon paper</i> yang belum ditumbuhkan dengan perbesaran 10000x. ....	36
<b>Gambar 4.9.</b> Morfologi <i>carbon paper</i> setelah sintesis pada temperature 700°C dengan perbesaran (a) 10000x; (b)50000x.....	37
<b>Gambar 4.10.</b> Morfologi <i>carbon paper</i> setelah sintesis pada temperature 800°C dengan perbesaran (a) 10000x; (b)50000x.....	38
<b>Gambar 4.11.</b> Morfologi <i>carbon paper</i> setelah sintesis pada temperature 800°C dengan perbesaran (a) 10000x; (b)50000x.....	39

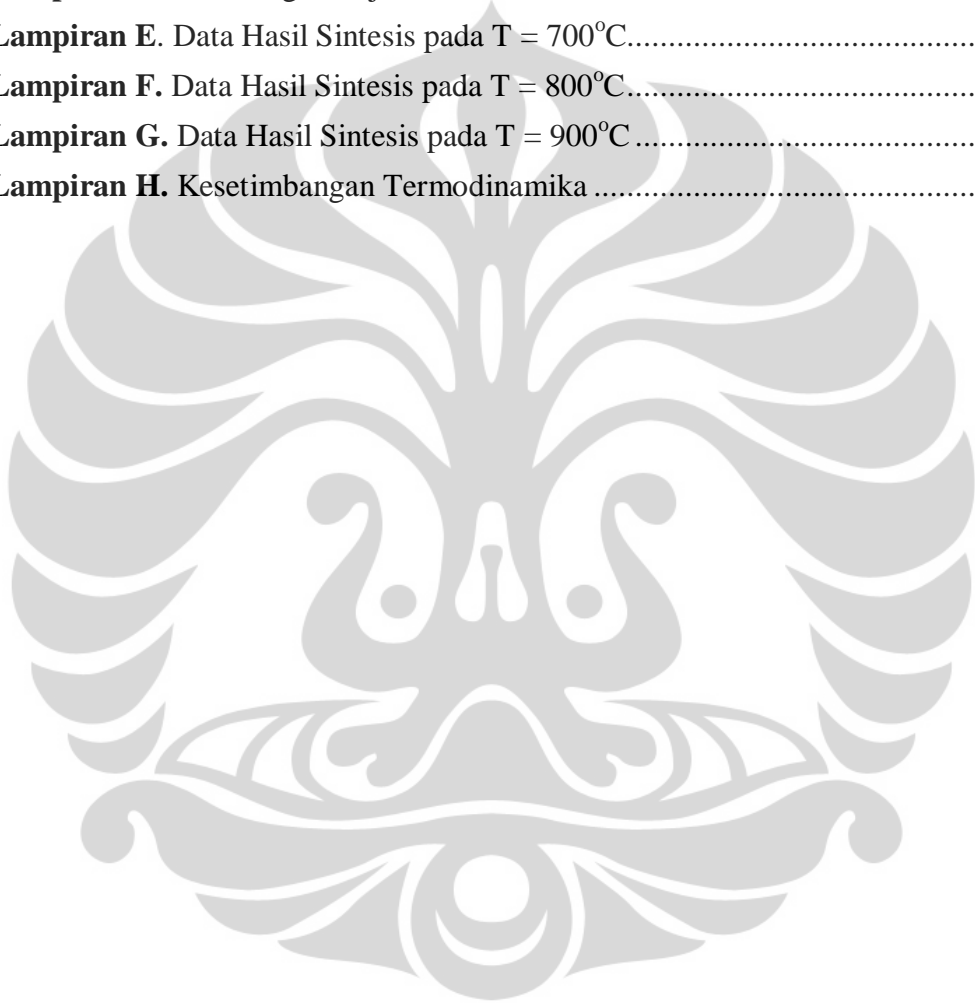
## DAFTAR TABEL

<b>Tabel. 2.1.</b> Penggunaan Ferrocene dalam menumbuhkan ACNT .....	16
<b>Tabel. 3.1.</b> Penggunaan Ferrocene dalam menumbuhkan ACNT .....	25
<b>Tabel. 3.2.</b> Penggunaan Ferrocene dalam menumbuhkan ACNT .....	26



## DAFTAR LAMPIRAN

<b>Lampiran A.</b> Kalibrasi Rotameter Untuk Aliran Nitrogen (N <sub>2</sub> ) .....	49
<b>Lampiran B.</b> Kalibrasi Rotameter untuk aliran metana pada 50 sccm.....	51
<b>Lampiran C.</b> Data kalibrasi Gas Kromatografi.....	52
<b>Lampiran D.</b> Perhitungan Laju Alir Katalis Ferrocene .....	55
<b>Lampiran E.</b> Data Hasil Sintesis pada T = 700°C.....	56
<b>Lampiran F.</b> Data Hasil Sintesis pada T = 800°C.....	58
<b>Lampiran G.</b> Data Hasil Sintesis pada T = 900°C .....	60
<b>Lampiran H.</b> Kestimbangan Termodinamika .....	62



## DAFTAR SINGKATAN

ACNT	= <i>Aligned Carbon Nanotube</i>
CNT	= <i>Carbon Nanotube</i>
CFP	= <i>Carbon Fiber Paper</i>
CP	= <i>Carbon Paper</i>
FCCVD	= <i>Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition</i>
GDL	= <i>Gas Diffusion Layer</i>
MEA	= <i>Membrane Electrode Assembly</i>
MPL	= <i>Microporous layer</i>
PEM	= <i>Polymer Electrolyte Membrane</i>
PEMFC	= <i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell</i>
VACNT	= <i>Vertically Aligned Carbon Nanotube</i>
SEM	= <i>Scanning Electron Microscopy</i>



## BAB 1 PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Bahan bakar fosil hingga saat ini masih menjadi sumber energi utama. Namun penggunaan bahan bakar fosil dalam jumlah yang sangat besar dan meningkat setiap tahunnya menyebabkan persediaan bahan bakar fosil tersebut semakin menipis. Kemudian emisi yang dihasilkan dari penggunaan bahan bakar fosil tersebut juga berbahaya bagi lingkungan. Selain itu dengan bertambahnya jumlah penduduk, akan semakin sulit menurunkan konsumsi bahan bakar fosil ini. *Energy Information Administration* telah memprediksi bahwa konsumsi energi dunia akan meningkat sebesar 49% antara tahun 2007 hingga 2030 (EIA, 2010).

Pengembangan alat konversi energi alternatif telah banyak dilakukan di dunia ini. Salah satu alat konversi energi alternative pengganti bahan bakar fosil adalah *polmer electrolyte membrane fuel cell* (PEMFC). *Polymer electrolyte membrane fuel cell* (PEMFC) saat ini pesat dikembangkan sebagai sistem konversi energi ramah lingkungan. PEMFC juga memiliki kelebihan pada bahan bakar yang dipakai, yaitu hidrogen yang dapat dihasilkan dari sumber terbarukan. Ditambah lagi, PEMFC hanya menghasilkan air sebagai sisa buangan. Teknologi *fuel cell* berbahan bakar hidrogen tersebut kini tengah dikembangkan pada banyak aplikasi seperti mobil *zero emission* ataupun pada sumber listrik peralatan elektronik portabel (Lamy et. al, 2002). Namun, pengembangan *fuel cell* mengalami kendala-kendala sebelum dapat digunakan sebagai alat konversi energi yang dipakai secara massal.

Kendala yang timbul pada PEMFC salah satunya adalah durabilitas yang sangat dipengaruhi oleh stabilitas lapisan katalis. Kendala tersebut muncul karena penggunaan *carbon black* sebagai penyangga katalis. *Carbon black* memiliki keterbatasan transport massa pada densitas arus tinggi disebabkan oleh strukturnya yang *dense* sehingga memicu rendahnya utilisasi katalis platina. Ditambah lagi, penelitian menunjukkan lapisan katalis berpenyangga *carbon*



*black* mengalami perubahan struktur dan degradasi yang juga memicu degradasi katalis setelah digunakan dalam jangka waktu tertentu (Wang, 2004).

Penggunaan *carbon nanotube* (CNT) diharapkan dapat mengatasi kendala yang diakibatkan oleh penggunaan *carbon black*, mengingat keunggulannya pada stabilitas struktur antar karbon yang mencegah terjadinya degradasi. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa CNT dapat menjadi material pendukung yang lebih baik. *Carbon nanotube* dengan komponen *graphite* yang lebih tinggi juga menunjukkan konduktivitas elektrik yang jauh lebih baik dibanding *carbon black* (Tang, 2011). *Carbon nanotube* yang terorientasi tegak dapat memberikan kinerja PEMFC yang lebih baik dibandingkan dengan yang tidak terorientasi tegak (Li, 2005). Penelitian yang sudah dilakukan sebelumnya adalah pengembangan kinerja PEMFC melalui fabrikasi *membrane electrode assembly* (MEA) dengan menggunakan *multi wall carbon nanotube* (MWCNT) komersil menggunakan metode filtrasi untuk mendeposisikan penyangga katalis CNT (Anggraini, 2010).

Berdasarkan penelitian penggunaan *fuel cell* yang telah disebutkan sebelumnya (Anggraini, 2010), penelitian ini memfokuskan untuk perbaikan penelitian sebelumnya. Pada penelitiannya CNT disaring di kertas saring hidrofilik agar terorientasi tegak. Namun, ketika proses transfer CNT ke membran, tidak semua CNT berpindah dari kertas saring ke membran dan tidak semua CNT terorientasi tegak. Hal ini menyebabkan jumlah Pt/CNT yang melekat pada membran tidak memenuhi harapan sehingga kinerjanya masih rendah. Oleh karena itu, penelitian ini melakukan metode lain dalam mengorientasikan CNT dengan menggunakan proses sintesis in situ CNT pada *carbon paper*.

Penggunaan CNT sebagai penyangga katalis dapat dilakukan dengan beragam jalan. CNT dapat dicampurkan pada larutan Nafion, difiltrasi agar CNT terorientasi tegak lalu di-*coating* ke permukaan kertas karbon. CNT juga dapat ditumbuhkan langsung pada permukaan kertas karbon dengan metode *chemical vapour deposition* (CVD) (Wang et al. 2009; Saminathan et al. 2009; Kannan et al. 2009; Reddy, 2011). Pada beragam penelitian yang telah dilakukan kedua metode tersebut memberikan hasil yang berbeda dalam peningkatan kinerja *fuel cell*. Penelitian ini bertujuan untuk dapat menumbuhkan CNT pada *carbon paper*

secara aligned dengan menggunakan metode *Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition* (FCCVD).

## 1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah penelitian ini adalah : mensintesis CNT pada *carbon paper* secara in situ, dengan keadaan operasi yang telah ditentukan sehingga didapatkan CNT pada *carbon paper* yang terorientasi tegak.

## 1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan CNT yang tersusun secara *vertically aligned* pada *carbon paper* dengan menggunakan *floating catalyst* CVD, yang nantinya dapat digunakan sebagai GDL dan penyangga katalis dalam *fuel cell*.

## 1.4 Ruang Lingkup Masalah

Penelitian ini dibatasi dengan :

1. Reaktor yang digunakan selama penelitian adalah reaktor yang telah ada pada penelitian sebelumnya dalam mensintesis CNT pada wiremesh skala lab dengan OD, ID dan panjang secara berturut-turut adalah 5 cm, 4.5 cm dan 50 cm, dengan perancangan ulang dengan menambahkan bubbler untuk mengalirkan katalis ke dalam reaktor dan lokasi berada di Laboratorium RPKA Departemen Teknik Kimia UI
2. Menggunakan katalis Ferrocene ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) dari Sigma Aldrich dengan metode *floating catalyst* menggunakan *bubler* dan system operasi bubbler 200°C.

## 1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan dalam skripsi ini adalah sebagai berikut :

### Bab I : PENDAHULUAN

Menjelaskan latar belakang permasalahan, perumusan masalah, tujuan penelitian, ruang lingkup permasalahan, dan sistematika penulisan.

### Bab II : TINJAUAN PUSTAKA

Menjelaskan mengenai *fuel cell* dan PEMFC dan permasalahan mengenai degradasi karbon. Serta studi literature mengenai hal-hal tentang penelitian

mengenai sintesis aligned CNT, metode sintesis yang digunakan, katalis. Kemudian reaksi dekomposisi katalitik metana dan produknya.

### Bab III : METODE PENELITIAN

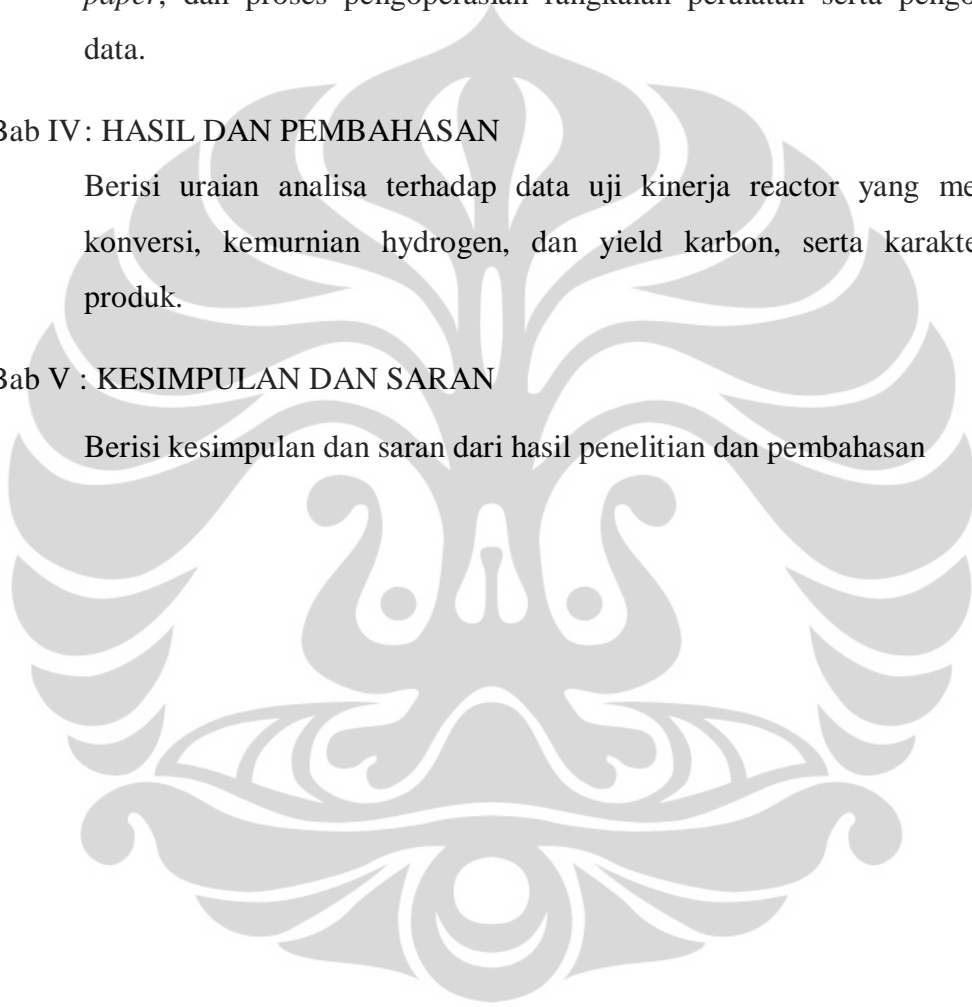
Berisikan diagram alir penelitian, alat, dan bahan yang digunakan dalam penelitian serta persiapan uji, perangkaian alat, preparasi bahan *carbon paper*, dan proses pengoperasian rangkaian peralatan serta pengolahan data.

### Bab IV : HASIL DAN PEMBAHASAN

Berisi uraian analisa terhadap data uji kinerja reactor yang meliputi konversi, kemurnian hydrogen, dan yield karbon, serta karakterisasi produk.

### Bab V : KESIMPULAN DAN SARAN

Berisi kesimpulan dan saran dari hasil penelitian dan pembahasan



## BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

### **2.1 Fuel Cell**

Fuel cell adalah suatu alat elektrokimia yang secara kontinyu mengkonversi energi kimia menjadi energi listrik secara langsung sepanjang bahan bakar dan oksidan dialirkan (Hoogers, 2003). Fuel cell mirip seperti baterai, perbedaannya, baterai adalah alat untuk menyimpan energi, sedangkan fuel cell adalah alat untuk mengkonversi energi. Selama ada suplai bahan bakar maka fuel cell dapat terus memproduksi listrik.

Teknologi *fuel cell* yang memiliki efisiensi tinggi dan zero emission ini dapat menjadi jawaban atas isu ketahanan energi yang saat ini banyak dikhawatirkan. Oleh karena itu fuel cell banyak dikembangkan secara komersial dan dalam aplikasi militer, seperti kendaraan, peralatan listrik portable, dan power plant (Hoogers., 2003).

Fuel cell memiliki beberapa kelebihan dan kekurangan. Beberapa kelebihannya adalah emisi yang dihasilkan tidak berbahaya, efisiensinya yang tinggi karena tidak dibatasi siklus carnot, temperature operasional biasanya rendah. Kemudian kekurangan yang dimiliki fuel cell adalah sulitnya produksi dan penyimpanan hydrogen, sensitif terhadap kontaminasi zat asing, dan harga katalis platina yang mahal

### **2.2 Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)**

*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* (PEMFC) adalah jenis *fuel cell* yang memiliki kelebihan daripada jenis yang lain sehingga dapat dikembangkan untuk produk komersil. Dikarenakan sifatnya dibandingkan jenis-jenis fuel cell lain, jenis PEMFC lebih menguntungkan. Sifat-sifat tersebut diantaranya adalah temperatur kerja yang relatif rendah jika dibandingkan dengan *fuel cell* jenis lain yang temperatur kerjanya tinggi, densitas daya (*power density*) yang tinggi, sistemnya yang kompak, dan efisiensinya yang tinggi. Kelebihan tersebut

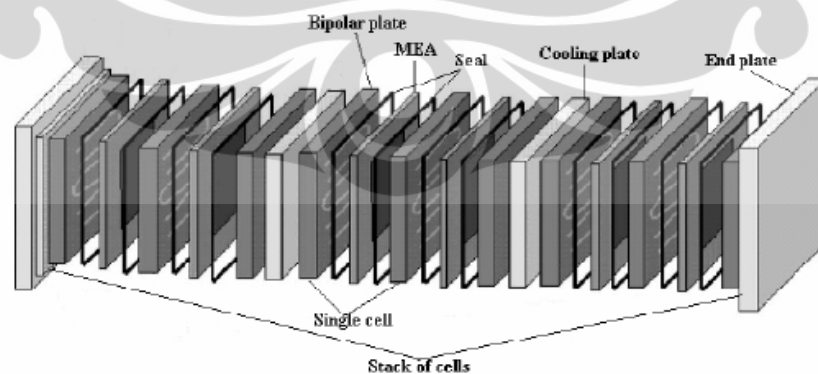
menjadikan PEMFC memiliki potensi untuk diaplikasikan untuk transportasi, peralatan portable, power plant, bahkan peralatan militer (Hoogers, 2003).

### 2.3 Struktur PEMFC

Seperti pada struktur *fuel cell* jenis lainnya, PEMFC terdiri dari *cell stack*, yang didalamnya terdapat membran. *Cell stack* terdiri dari pelat bipolar (*bipolar plate*), dan pelat penutup (*end plate*). Untuk membran disusun membentuk suatu *Membrane Electrode Assembly* yang terdiri dari lapisan difusi gas (GDL), lapisan katalis, dan membran polimer.

Bagian terpenting dari PEMFC adalah *Membrane Electrode Assembly* (MEA) yang terdiri dari elektrolit polimer yang dikontakkan dengan anoda dan katoda pada kedua sisinya. Dua komponen utama, dalam MEA yaitu membran dan elektroda dimana elektroda terdiri dari dua bagian, yaitu anoda dan katoda. Di elektroda terdapat lapisan katalis serta lapisan difusi gas atau *Gas Diffusion Layer* (GDL). MEA umumnya disusun diantara dua buah pelat *flowfield* yang identik sehingga membentuk pelat bipolar.

Untuk menghasilkan listrik fuel cell harus disusun hingga membentuk *single cell*. Namun *single cell* hanya dapat memproduksi listrik hingga 1 V maksimal. Sehingga untuk mendapatkan energi listrik dalam jumlah yang lebih tinggi *single cell* ini harus disusun hingga menjadi seperti Gambar 2.1 *fuel cell stack* (Yuan et.al., 2005).



**Gambar 2.1.** *Fuel cell stack* (Yuan et.al., 2005)

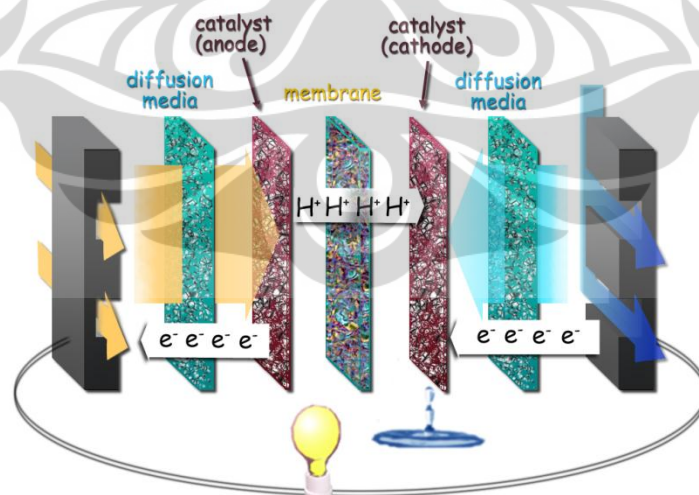
### 2.3.1 Bipolar Plate

Kebanyakan dari fuel cell, terdiri dari struktur pelat (stack structure) yang disusun oleh beberapa pelat bipolar, yang dapat pula disebut pelat pemisah atau pelat laju aliran. Fungsi utama *bipolar plate* adalah untuk menyuplai gas-gas reaktan ke *gas diffusion electrode* (GDE). Sebagian besar efektivitas dari transport reaktan bergantung pada desain *flow-field*, sehingga *bipolar plate* sering disebut sebagai *flow-field plate* (Yuan et.al., 2005).

Fungsi lain dari pelat bipolar adalah sebagai kolektor arus listrik (current collector) dimana salah satu sisi dari pelat bipolar berhadapan dengan anoda dan sisi lain berhadapan dengan katoda. Voltase total dari suatu sel bahan bakar ditentukan jumlah satuan sel dan densitas arus.

### 2.3.2 Membrane Electrode Assemblies (MEA)

*Membrane electrode assemblies* (MEA) merupakan inti dari PEMFC, karena reaksi elektrokimia yang menghasilkan listrik terjadi disini. Suatu MEA terdiri dari sebuah membran *Polymer Electrolyte Membrane* (PEM), dan dua buah elektroda (*Anoda & Katoda*) yang berada diantara PEM, serta *gas diffusion layer* (GDL) yang menempel pada masing-masing lapisan katalis di elektroda, seperti Gambar 2.2. berikut ini.



**Gambar 2.2.** Struktur MEA, meliputi *diffusion media* (GDL), lapisan katalis anoda dan katoda, serta membran. (Chen, 2008).

**a) *Gas Diffusion Layer (GDL)***

Komponen-komponen utama PEMFC adalah *gas diffusion layer (GDL)*, membran, dan katalis. Pada PEMFC, GDL memiliki beberapa fungsi, antara lain:

- melewati gas-gas reaktan dan produk untuk mengalir di antara anoda dan katoda
- penyangga struktural bagi lapisan katalis
- konduktor listrik antara katalis dan *current collector plate*
- terkadang, GDL juga digunakan sebagai substrat untuk deposisi katalis.

GDL biasanya berupa *Carbon Fiber Paper (CFP)* atau *Carbon Cloth (CC)*. Untuk menjalankan fungsinya dengan baik, GDL harus memiliki ketebalan serendah mungkin dengan hambatan listrik yang rendah. Dengan ketebalan yang rendah, gas-gas reaktan dan produk akan dapat berdifusi dengan lebih mudah (permeabilitas gas tinggi). Untuk menghasilkan transport massa yang optimum, GDL dibuat bersifat porous tanpa terlalu menurunkan konduktivitas elektriknya. Berdasarkan praktek, GDL yang terlalu tipis tidak dapat memberikan kontak elektrik yang baik antara *current collector plate* dengan lapisan katalis, sementara GDL yang terlalu tebal menghasilkan hambatan listrik yang terlalu besar. Oleh karena itu, setiap jenis material yang digunakan sebagai GDL memiliki ketebalan optimum tertentu yang berbeda-beda (Mathur, 2009).

**b) *Lapisan Katalis Anoda dan Katoda***

Lapisan katalis pada PEMFC berada dalam kontak langsung dengan membran dan GDL. Lapisan katalis merupakan lokasi terjadinya reaksi setengah sel, baik pada katoda maupun anoda. Lapisan katalis tersebut dapat dilapiskan pada GDL ataupun pada membran, selama partikel-partikel katalis berada sedekat mungkin dengan membran. Hingga saat ini, platina masih merupakan katalis terbaik yang dapat digunakan pada PEMFC.

Reaksi reduksi oksigen atau *Oxygen Reduction Reaction (ORR)* adalah reaksi yang terdiri dari banyak reaksi elementer pada katoda. Kompleksnya jalur reaksi menjadikan ORR berjalan lambat. Salah satu parameternya adalah nilai *exchange current density*. *Exchange current density* ORR  $10^5$  kali lebih rendah daripada oksidasi oksigen. Perbedaan inilah yang menjadikan kinerja fuel cell

sangat bergantung pada aktivitas katoda. Oleh sebab itu pengembangan elektroda PEMFC umumnya dilakukan pada katoda. Untuk meningkatkan aktivitas katoda maka penggunaan katalis harus ditingkatkan. Hal ini tidak saja meningkatkan kinerja tetapi juga mengurangi loading katalis Pt.

Reaksi yang terjadi pada anoda adalah hydrogen berubah menjadi ion hydrogen positif (proton) dan menarik electron. Katalis Pt yang digunakan untuk mempercepat kinetika reaksi. Harga Pt sangat mahal dan mudah teracun CO (Tanaka, 2009) yang menyebabkan luas permukaan Pt semakin kecil.

### c) *Membran*

PEMFC menggunakan elektrolit dari membran berbahan polimer (PEM). Membran ini memiliki fungsi sebagai pembatas antara katoda dan anoda dan juga sebagai elektrolit. Sifat-sifat membran elektrolit penukar ion yang baik antara lain konduktivitas ionik yang tinggi, konduktivitas elektrik yang rendah, permeabilitas gas yang rendah, memiliki stabilitas dimensional dan kekuatan mekanis yang tinggi, ketahanan yang tinggi terhadap degradasi, dan memiliki stabilitas kimia terhadap oksidasi dan hidrolisis. (Dhathathreyan, et.al., 2009).

### 2.3.3 End Plate

*End plate* merupakan pelat penutup yang berfungsi sebagai penjepit kedua elektroda dan mengencangkan sel PEMFC. Pelat penutup pada *fuel cell stack* PEMFC berjumlah dua buah yang terdapat pada sisi anoda dan sisi katoda.

### 2.4 Degradasi Karbon Sebagai Penyangga Katalis

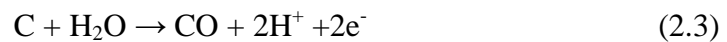
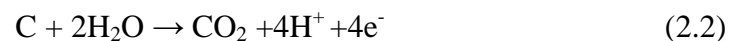
Degradasi terjadi karena korosi yang disebabkan oleh reaksi oksidasi elektrokimia yang dialami karbon pada kondisi operasi PEMFC sehingga karbon membentuk CO<sub>2</sub> dan oksida karbon lainnya ditunjukkan pada reaksi 2.1.



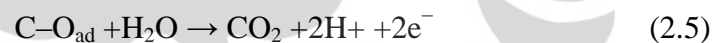
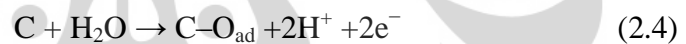
Jika penyangga karbon teroksidasi menjadi CO<sub>2</sub>, struktur morfologi karbon penyangga akan berubah menyebabkan Pt ikut hilang dari penyangga karbon. Dengan demikian semakin banyak karbon yang teroksidasi, semakin banyak pula



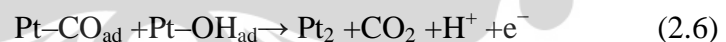
Pt yang hilang sehingga memicu terjadinya penurunan area aktif dan performa fuel cell.



Secara teoritis, mekanisme degradasi pada karbon diterangkan oleh persamaan 2.2 dan 2.3. Pada reaksi 2.2 dan 2.3 (Maass, 2007) karbon di anoda teroksidasi menjadi  $\text{CO}_2$  ataupun  $\text{CO}$  akibat kekurangan hidrogen untuk menghasilkan elektron yang digunakan pada reaksi reduksi oksigen di katoda. Akibatnya karbon yang teroksidasi untuk memenuhi kebutuhan elektron pada katoda. Keberadaan air pada anoda memungkinkan karena oksigen seringkali dapat menembus lapisan membran elektrolit dan masuk kedalam anoda. Peristiwa tersebut juga memicu tegangan yang dihasilkan menjadi negatif akibat operasi *fuel cell* yang berbalik diantara elektroda sehingga reaksi serupa dapat terjadi pada katoda. Oksidasi pada permukaan juga dapat menghasilkan ikatan C-O (persamaan 2.4) pada karbon di permukaan dan dapat terjadi oksidasi lebih lanjut seperti yang ditunjukkan persamaan 2.5.



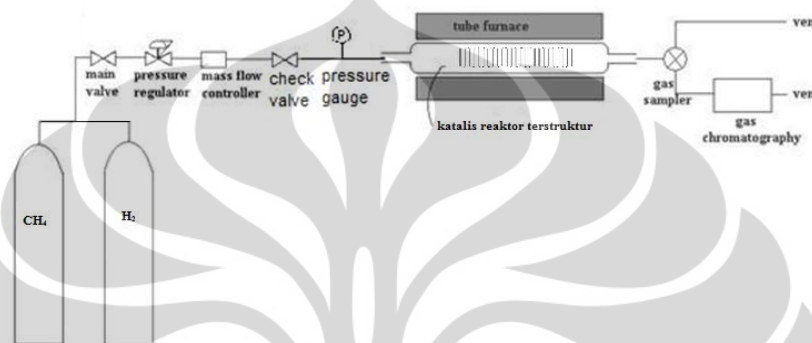
Keberadaan partikel Pt juga mempercepat laju degradasi seperti yang ditunjukkan persamaan 2.6 berikut.



Penggunaan struktur karbon selain *carbon black* dalam mendapatkan stabilitas kimia terhadap korosi diperlukan untuk meningkatkan durabilitas MEA yang dihasilkan. Wenzhen Li (2005) telah mempelopori penggunaan CNT sebagai penyangga katalis pada katoda untuk memperbaiki utilisasi Pt dan ketahanan lapisan katalis dari degradasi. Penelitian awal mereka yang mendeposisikan partikel Pt berukuran 4 nm pada CNT dapat menunjukkan peningkatan durabilitas *fuel cell*.

## 2.5 Sintesis Aligned CNT

Penumbuhan langsung CNT pada permukaan kertas karbon umumnya menggunakan metode *chemical vapour decomposition* (CVD), ditunjukkan pada Gambar 2.3. Proses CVD merupakan reaksi dekomposisi katalitik hidrokarbon di dalam reaktor berbentuk *tube* pada temperatur 600-1200°C (Mukul, 2010), yang diikuti pertumbuhan karbon *nanotube* di permukaan katalis.



**Gambar 2.3** Skema CVD (Yulianti, 2009)

Mekanismenya adalah pada mulanya gas inert dialirkan kedalam tube untuk membuat udara terdorong keluar dari reaktor karena diperlukan kondisi reaksi yang bebas oksigen dalam mempirolisis hidrokarbon prekursor. Setelah itu, gas sumber karbon yang dapat berupa gas ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , LPG, dll.) dengan suhu reaktor yang telah mencapai suhu pertumbuhan (suhu tinggi sekitar 600-1200°C), karbon akan melepaskan ikatannya dengan atom H dan terdekomposisi pada katalis di substrat. Dan kemudian tumbuh pada katalis dengan dua jenis penumbuhan bergantung pada jenis katalis, yaitu *tip growth* dimana katalis berada diatas CNT yang terbentuk dan *base growth* yang menempatkan katalis di dasar CNT yang terbentuk (Mukul, 2010).

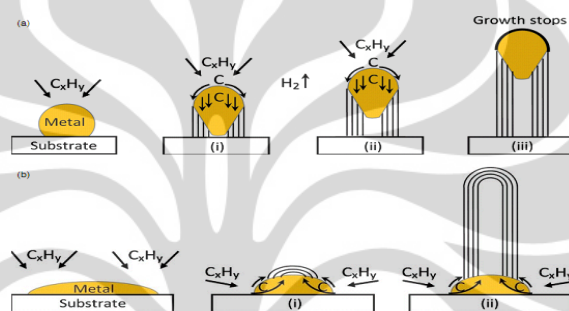
### a.) *Tips growth model*

*Tips Growth Model* terjadi apabila atom karbon yang terdeposisi pada permukaan logam melarut dalam logam dan berdifusi melalui partikel logam. Karbon yang berdifusi mengendap sebagai lapisan grafitik pada interface antara partikel logam dan support. Pembentukan lapisan ini melepaskan partikel metal dari support. Pembentukan karbon secara terus menerus ini menunjukkan

pertumbuhan nanotube karbon dengan partikel logam yang terangkat ke ujung (tips) nanotube karbon.

*b.) Base growth model*

Base Growth Model hampir sama dengan tips growth model hanya saja pertumbuhan nanotube karbon terjadi pada partikel logam yang tetap menempel pada support. Model ini dipercaya terjadi karena partikel logam memiliki interaksi yang kuat dengan support sehingga tidak bisa dipisahkan oleh lapisan grafitik yang terbentuk pada interface logam dan support. Kedua jenis pertumbuhan ini dapat dilihat pada Gambar 2.4. berikut ini.



**Gambar 2.4.** Jenis model pertumbuhan CNT. (Mukul, 2010)

### 2.5.1 Metode Termal Pirolisis

Pirolisis termal atau dikenal dengan *metal organic CVD* (MOCVD) atau *floating catalyst* (FC-CVD) (Dupuis 2005). Merupakan salah satu metode yang paling populer dalam mensintesis CNT yang terorientasi dan memiliki densitas tinggi. FC-CVD melibatkan pirolisis dari organometallic precursor seperti Ferrocene (Zhang, 2008), iron (II) phthalocyanine (FePc), iron pentacarbonyl (Wang, 2001) nickelocene dan cobaltocene (Rao, 2002) untuk mennukleasi pertumbuhan carbon nanotube.

Dalam banyak kasus jumlah *carbon source* harus dlebihkan untuk meningkatkan rasio karbon terhadap katalis dan mencegah metal impurity dalam jumlah yang tinggi dalam CNT (Mukul, 2003). Sumber karbon yang digunakan bersamaan dengan ferrocene biasanya adalah benzene, naftalena, dan senyawa aromatic lainnya. Namun senyawa-senyawa hidrokarbon yang berat tersebut tidak optimum dikarenakan senyawa hidrokarbon yang berat tersebut akan terdeposit pada dinding reactor pada profil suhu yang rendah (Zhang, 2008). Dikarenakan

hal tersebut maka senyawa hidrokarbon yang lebih ringan seperti etilen, asetilen, dan alkana lah yang saat ini sering digunakan (Seah, Choon-Ming, 2011).

Ada dua jenis reactor yang digunakan dalam penumbuhan CNT terorientasi ini yakni *double furnace* dan *single furnace*. Dalam *double furnace*, *furnace* pertama berfungsi untuk menguapkan dan mensublimasi precursor katalis, sedangkan *furnace* kedua dijaga pada temperature tinggi untuk menumbuhkan CNT. Salah satu permasalahan dalam reactor jenis ini adalah perbedaan gradient temperature yang terjadi antara *furnace* pertama dan kedua, yang menjadikan sulit untuk mengatur laju evaporasi untuk keseluruhan proses. Untuk *single-furnace setup* yang konvensional, hanya 1 high temperature furnace yang digunakan, campuran feed stock (katalis dan sumber karbon) dipanaskan pada heater sebelum dimasukkan ke dalam reactor. Permasalahan pada *single-furnace* ini adalah mengontrol keseragaman partikel di dalam reactor.

Selain menggunakan dua buah furnace system *floating catalyst* juga dapat menggunakan *bubbler cylinder*. *Bubbler cylinder* juga memiliki tujuan yang sama dengan furnace pertama dalam system *floating catalyst*. Bentuk container bubbler ini sama seperti bentuk *gas washing bottle* sekaligus digunakan untuk melindungi katalis metalorganic dari udara sekitar. Di dalam tube gas inert masuk dan akan menciptakan gelembung (buble) jika yang diisikan berupa cairan, jika padatan maka akan menyublim, yang kemudian campuran gas carier inert dan metalorganic keluar bubler dan menuju reactor. Dengan begitu jika menggunakan bahan kimia yang mahal atau sensitive dapat dikendalikan dengan mengatur laju alir gas inert yang masuk dan temperature masuk gas menghasilkan tekanan uap dari bahan kimia tersebut. Laju alir katalis dalam bubbler dapat dihitung melalui persamaan 2.7 berikut ini (Engelhardt, Rolf., 2000)

$$Q_{MO} [mol / min] = \frac{P_{MO}(T_{bub}) [mbar] \times Q_B [ml / min] \times \frac{P_{standard} [mbar]}{P_B [mbar]}}{8.314 \times 10^4 \left[ \frac{J}{K mol} \right] \times T_{bub} [K]} \quad (2.7)$$

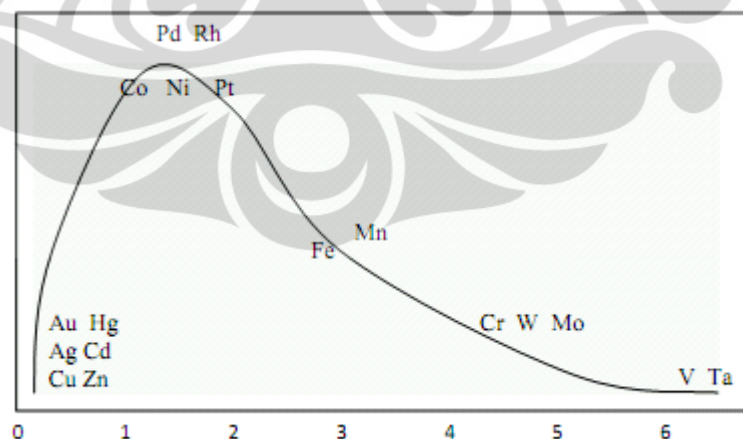
Dimana  $Q_{mo}$  adalah laju alir *metalorganic* dalam mol/menit;  $P_{mo}$  adalah tekanan uap *metalorganic* pada temperature di bubbler;  $Q_b$  adalah laju alir gas yang mengalir ke dalam bubbler (ml/menit);  $P_B$  adalah tekanan di dalam bubbler yang

berasal dari tekanan gas yang masuk ke dalam bubbler, tekanan ruangan bubbler, dan tekanan cairan metalorganik pada bubbler dalam mbar;  $P_{\text{Standard}}$  adalah tekanan standar 1 atm; dan  $T_{\text{bub}}$  adalah temperature yang di set pada bubbler dalam Kelvin.

### 2.5.2 Pemilihan Katalis

Reaksi dekomposisi sebuah hidrokarbon merupakan reaksi yang sangat endotermis, sehingga diperlukan temperature yang sangat tinggi agar tercapai konversi maksimum. Temperature yang sangat tinggi ini tidak disukai dalam industri karena mengakibatkan tambahan biaya untuk kebutuhan energy dan biaya perawatan. Penambahan katalis kedalam rekasi memungkinkan tercapainya konversi yang maksimum pada temperature yang lebih rendah. Katalis untuk reaksi dekomposisi metana biasanya terdiri dari beberapa unsur penyusun. Unsur utamanya adalah inti aktif sedangkan unsur lainnya dapat berfungsi sebagai penyangga atau promotor.

Katalis yang paling banyak digunakan sebagai inti aktif dalam dekomposisi metana ini berasal dari logam transisi golongan VIII. Tetapi tidak semua logam tersebut menunjukkan aktivitas yang baik untuk proses dekomposisi metana. Hal ini dapat dijelaskan dengan kurva *volcano* yang menggambarkan kekuatan dehidrogenasi logam golongan transisi seperti terlihat pada Gambar 2.5



**Gambar 2.5.** hubungan antara orbital kosong dengan aktivitas katalis pada reaksi dehidrogenasi etilen (kurva *volcano*) (Manggiasih, 2011).

Pemilihan katalis merupakan *variable* yang sangat penting dalam sintesis CNT karena bisa mempengaruhi laju dekomposisi karbon, *yield*, selektivitas dan kualitas produk. Inti aktif suatu katalis merupakan unsur utama penentu aktifitas katalis dalam reaksi. Dalam kurva diatas dapat dilihat bahwa logam Pd dan Rh terletak diatas kurva yang mengindikasikan kemampuan dehidrogenasinya tinggi. Tetapi karena dari aspek harga logam tersebut mahal, maka reaksi dekomposisi metana yang paling banyak dipakai adalah logam Ni, Co, dan Fe

Ferrocene adalah senyawa organometallic yang memiliki formula  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . Merupakan salah satu prototipikal metallocene, sebuah tipe metal organic yang didalamnya tersusun ikatan dengan dua cincin cyclopentadienil yang terikat dengan posisi yang metal yang berada di diantara dua cincin tersebut. Senyawa organometallic seperti itu biasa dikenal dengan *sandwich compound* (Paulson, 2001).

Ferrocene telah banyak digunakan dalam berbagai percobaan untuk menumbuhkan CNT yang terorientasi. Tabel 2.1. berikut ini adalah rangkuman jurnal yang menggunakan Ferrocene untuk menumbuhkan CNT yang terorientasi.

**Tabel. 2.1.** Penggunaan Ferrocene dalam menumbuhkan ACNT

Peneliti	Sumber karbon	Laju alir	Carier Gas 1	Carier gas 2	Laju Alir	Katalis	T Furnace Katalis	Substrat	Temperatur Reaktor	Waktu sintesis	Metode	Hasil
Satishkumar et al. (1999)	Methane	50 sccm	Argon	-	950 sccm	Ferrocene	350 C	-	1100 C	-	FC-CVD	ACNT
	acetylene	50 sccm	Argon	-	950 sccm	Ferrocene	350 C	-	1100 C	-	FC-CVD	ACNT
	n-Butane	50 sccm	Argon	-	950 sccm	Ferrocene	350 C	-	1100 C	-	FC-CVD	ACNT
Wang et al. (2009)	Alkohol	200 sccm	Argon	-	-	Ferrocene	-	Carbon Paper	850 C	5 menit	Spray Pyrolysis	VA-CNT
Saminathan et al. (2009)	Xylene	-	Argon	-	-	Ferrocene	-	Carbon Paper	800 C	-	CVD	MWCNT
Kannan et al. (2009)	Xylene	500sccm	Argon	-	-	Ferrocene	-	Carbon Paper	800 C	30 menit	injection CVD	MWCNT
Atiyah et al. (2010)	Benzene	-	Argon	Hidrogen	200 & 300 sccm	Ferrocene	150 C	Ceramic Boat	570 C	-	FC-CVD	MWCNT
	Benzene	-	Argon	Hidrogen	200 & 300 sccm	Ferrocene	200 C	Ceramic Boat	570 C	-	FC-CVD	MWCNT
	Benzene	-	Argon	Hidrogen	200 & 300 sccm	Ferrocene	250 C	Ceramic Boat	570 C	-	FC-CVD	MWCNT
	Benzene	-	Argon	Hidrogen	200 & 300 sccm	Ferrocene	300 C	Ceramic Boat	570 C	-	FC-CVD	MWCNT
	Benzene	-	Argon	Hidrogen	200 & 300 sccm	Ferrocene	350 C	Ceramic Boat	570 C	-	FC-CVD	VA-CNT
	Benzene	-	Argon	Hidrogen	200 & 300 sccm	Ferrocene	400 C	Ceramic Boat	570 C	-	FC-CVD	VA-CNT

Lanjutan

Peneliti	Sumber karbon	Laju alir	Carier Gas 1	Carier gas 2	Laju Alir	Katalis	T Furnace Katalis	Substrat	Temperatur Reaktor	Waktu sintesis	Metode	Hasil
Handuja et al (2010)	Xylene	-	Argon	-	-	Ferrocene	-	untreated quartz	900 C	-	injection CVD	ACNT
	Xylene	-	Argon	-	-	Ferrocene	-	Fe-Deposited Quartz	900 C	-	injection CVD	ACNT
	Xylene	-	Argon	-	-	Ferrocene	-	HF-Treated Silicon	900 C	-	injection CVD	no CNT
	Xylene	-	Argon	-	-	Ferrocene	-	Fe-Deposited Silicon	900 C	-	injection CVD	ACNT
	Xylene	-	Argon	-	-	Ferrocene	-	Silicon Oxide	900 C	-	injection CVD	ACNT
	Xylene	-	Argon	-	-	Ferrocene	-	Silicon Nitride Deposited Silicon	900 C	-	injection CVD	ACNT
	Xylene	-	Argon	-	-	Ferrocene	-	Copper	900 C	-	injection CVD	no CNT
	Xylene	-	Argon	-	-	Ferrocene	-	Stainles Stell Mesh	900 C	-	injection CVD	no alligned



### 2.5.3 Pemilihan Sumber Karbon

Dalam penelitian ini digunakan gas metana ( $\text{CH}_4$ ) sebagai sumber karbon dalam mensintesis CNT. Pemilihan gas metana ini dikarenakan gas metana mudah didapatkan. Dikarenakan Indonesia merupakan Negara dengan kekayaan sumber daya alam gas yang sangat besar. Menurut Purwanto et al. (2011) dan Ermakova et al. (2000), metana merupakan komponen utama dari gas alam tersebut. Oleh sebab itu, gas metana mudah untuk didapatkan.

Selain itu, metana merupakan salah satu sumber karbon yang sering digunakan untuk membentuk *carbon nanotube* seperti dilakukan oleh beberapa pendahulu yakni Sutopo (2009) dan Manggiasih (2011), serta *aligned CNT* oleh Satishkumar (1999), Dang et al. (2006) dan Zhang et al. (2002).

### 2.5.4 Penggunaan CNT Sebagai Katalis Suport

*Carbon nanotube* menjadi material yang menarik dalam penggunaannya sebagai penyangga katalis dalam PEMFC. Karena beberapa sifatnya yang menarik tersebut, antara lain ukuran nanometer, luas area permukaan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, konduktivitas elektik yang baik, dan stabilitas yang tinggi.

Beberapa tahun terakhir, *carbon nano tube* (CNT) telah dipakai sebagai penyangga katalis yang menjanjikan dikarenakan sifatnya tersebut. Beberapa studi telah melaporkan bahwa dibandingkan *carbon black*, CNT memiliki ketahanan terhadap oksidasi elektrokimia yang lebih tinggi, strukturnya yang tertutup (menyerupai tabung) menjadikannya sulit untuk diserang atom-atom oksidan dari luar dan menjadikannya bersifat lebih stabil dalam kondisi yang oksidatif (Wang et al, 2008).

Beberapa penelitian mengenai penggunaan CNT sebagai penyangga katalis telah dilakukan. Li et. al (2005) menggunakan CNT (MER corp. menggunakan *Catalytic CVD MWNT* dengan  $35 \pm 10$  nm diameter dengan panjang hingga 30 micron) pada PEMFC dengan metode etilen glikol untuk mendeposisikan katalis Pt pada CNT dan fitrasi menggunakan kertas saring nylon yang bersifat hidrofilik untuk mengatur agar CNT terorientasi tegak. Karena CNT bersifat hidrofobik, ketika disaring menggunakan filter yang bersifat hidrofilik akan terjadi penolakan antara kertas saring dan CNT sehingga CNT terorientasi

tegak. Dengan loading katalis sebesar  $0.2 \text{ mg/cm}^2$ , kinerja yang dihasilkan cukup tinggi mendekati  $2800 \text{ mW/mg}$  katalis Pt pada peak tertinggi di  $1500 \text{ A cm}^{-2}$ .

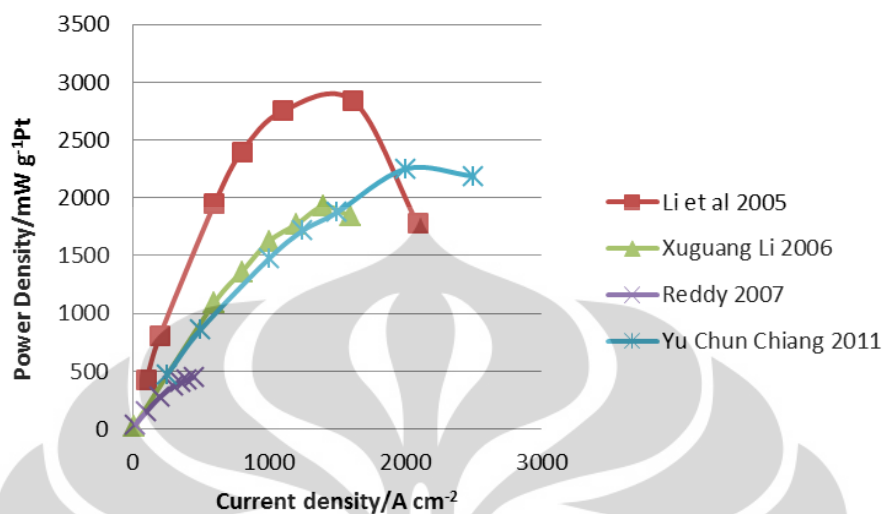
Xuguang Li (2006), menggunakan CNT yang diproduksi sendiri sendiri menggunakan metode CVD, kemudian deposisi katalis ke CNT dilakukan dengan metode stailized surfactant menggunakan precursor *hexachloroplatinic acid* ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) dan dilapiskan ke carbon paper menggunakan 2 layer, layer hidrofobik dan hidrofilik, dengan loading katalis  $0.4 \text{ mg/cm}^2$ . Kinerja yang dihasilkan mendekati  $2000 \text{ mW/mg}$  katalis Pt pada peak tertinggi di  $1500 \text{ A cm}^{-2}$ .

Kemudian A. Leela Mohana Reddy dan S. Ramaprabhu (2007) menggunakan CNT yang diproduksi sendiri menggunakan metode CVD. Lalu, deposisi katalis ke CNT menggunakan metode koloidal menggunakan precursor *hexachloroplatinic acid* ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) dan *catalyst ink* dideposisikan ke kertas carbon (Torrax) menggunakan *spin coating*. Loading katalis yang digunakan sebesar  $0.5 \text{ mg/cm}^2$ , menghasilkan kinerja sekitar  $500 \text{ mW/mg}$  katalis Pt pada peak tertinggi di  $500 \text{ A cm}^{-2}$ .

Yu Chun Chiang et. Al (2011) menggunakan CNT yang diperoleh dari ConYuan Biochemical Technology Co (20-40 nm diameter dan panjang 5-15  $\mu\text{m}$ ). Lalu deposisi katalis menggunakan metode koloidal etilen glikol dan *catalyst ink* dideposisikan ke membran nafion menggunakan metode *air-spray*. Loading katalis yang digunakan sebesar  $0.4 \text{ mg/cm}^2$ , menghasilkan kinerja sekitar  $2250 \text{ mW/mg}$  katalis Pt pada peak tertinggi di  $2000 \text{ A cm}^{-2}$ .

Gambar 2.6. menunjukkan perbandingan kinerja pada penggunaan CNT sebagai penyangga katalis. Pada grafik tersebut, Li et. al (2005) menghasilkan power density per satuan berat katalis lebih tinggi dibandingkan dengan hasil penelitian lainnya, hal ini dikarenakan CNT yang digunakan Whenzen Li diorientasikan tegak lurus. Dengan CNT yang diorientasikan tegak lurus memiliki kelebihan diantaranya sifat konduktivitas yang lebih baik dan sifat hidrofobik yang lebih kuat sehingga dapat menolak air dalam katoda (Li et. al, 2005). Dibandingkan dengan Yun Chun Chiang (2011) yang sama menggunakan etilen

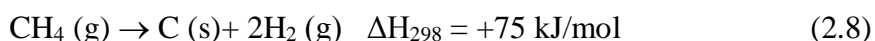
glikol namun deposisinya menggunakan air-spray, kinerjanya lebih rendah karena CNT yang digunakan tidak diorientasikan.



Gambar 2.6. Perbandingan kinerja pada beberapa referensi

## 2.6 Reaksi Dekomposisi Metana

Dekomposisi didefinisikan sebagai salah satu dari reaksi kimia yang menguraikan atau memutuskan ikatan rantai suatu senyawa menjadi unsur-unsur atau senyawa yang lebih sederhana. Definisi ini memiliki arti yang sama dengan perengkahan (*cracking*). Salah satu contohnya adalah dekomposisi metana (hidrokarbon yang paling stabil) yang dapat diartikan sebagai pemutusan ikatan H-C dari metana menjadi komponen yang lebih sederhana, yaitu hidrogen dan karbon. Pemilihan metana sebagai reaktan untuk produksi CNT dan hidrogen disebabkan karena metana merupakan hidrokarbon dengan perbandingan hidrogen/karbon yang paling tinggi. Selain itu, metana bisa didapat langsung dari alam tanpa harus diolah terlebih dahulu, sehingga mengurangi biaya produksi. Adapun reaksi dekomposisi metana atau *Methane Decomposition Reaction* (MDR) adalah sebagai berikut (Ermakova, 2000):



Pada reaksi dekomposisi katalitik metana, sebuah molekul metana direngkahkan menjadi sebuah molekul karbon dan dua buah molekul hidrogen. Atom hidrogen putus satu persatu membentuk ion karbonium dan pada akhirnya

didapatkan sebuah molekul atom karbon dan dua molekul hidrokarbon pada akhir reaksi. Produk *intermediate* dari reaksi ini tidak terdeteksi.

## 2.7 Produk Reaksi Dekomposisi Metana

### 2.7.1 Hidrogen

Hidrogen merupakan zat yang sangat mudah terbakar. Dalam konsentrasi 4% di udara saja dapat menimbulkan reaksi pembakaran berikut (Muradov, 2001):



Dalam prosesnya pembakaran hydrogen ini memiliki kelebihan dibandingkan dengan pembakaran dengan menggunakan hidrokarbon, yakni hasil pembakarannya berupa air (H<sub>2</sub>O) bukan gas polutan CO<sub>x</sub> serta pembakarannya dapat dilakukan pada temperature ingisi yang lebih rendah disbanding pembakaran pada umumnya.

Gas hydrogen ini juga digunakan sebagai bahan bakar *Proton Exchange Membran Fuel Cell* (PEMFC). Namun ada syarat yang harus dipenuhi agar dapat digunakan yakni terbebas dari gas-gas pengotor (CO) karena gas tersebut dapat merusak katalis di anode pada sel bahan bakar. Dan kemurnian hydrogen yang digunakan dalam PEMFC ini harus mencapai 99% (Muradov, 2001).

Gas hydrogen murni dapat diproduksi dengan beberapa cara. Salah satunya dengan menelektrolisis air. Selain itu hydrogen dapat diperoleh juga dari bahan baku gas bumi (metana) melalui reaksi *methane reforming*, oksidasi parsial metana, dan reformasi CO<sub>2</sub>/metana. Selain itu bisa juga dengan *methane decomposition reaction* (MDR). Dalam proses MDR tidak terbentuk CO<sub>2</sub> dan CO.

### 2.7.2 Nanokarbon

Nanokarbon ddideskripsikan sebagai material karbon yang dibuat dengan skala ukuran nanometer. Berdasarkan bentuknya nanokarbon dibagi menjadi 3 jenis, yaitu *fullerene* (bulat), *carbon nano fiber* yang berbentuk seperti serabut, dan *carbon nanotube* yang berbentuk tabung.

*Carbon nanotube* (CNT) adalah suatu rangkaian karbon berbentuk tabung yang berukuran nano. CNT memiliki sifat-sifat yang baik sehingga berpotensi untuk digunakan pada berbagai aplikasi dalam nanoteknologi, elektronik, optik,

dan lainnya. CNT memiliki kekuatan yang luar biasa dan sifat elektrik yang unik serta merupakan konduktor panas yang efisien. Namun, penggunaan CNT cukup terbatas karena berpotensi menimbulkan keracunan.

Berdasarkan jumlah penyusun dindingnya, CNT dibagi menjadi dua jenis, yaitu *Single Walled Nanotube (SWNT)* dan *Multi Walled Nanotube (MWNT)*.

CNT secara umum dapat dibagi menjadi 2 jenis yaitu :

1. *Single-Walled Carbon nanotube (SWNT)*

Jenis karbon nanotube berdiameter antara 0.4 nm dan 2.5 nm dengan panjang beberapa mikrometer sampai beberapa milimeter. Karbon nanotube jenis SWNT memiliki 3 jenis bentuk struktur yang berbeda antara lain: *armchair type*, *zig-zag type*, dan *helical type*.

2. *Multi-Walled Carbon nanotube (MWNT)*

Karbon nanotube jenis ini merupakan SWNT yang tersusun secara aksial konsentris dengan jarak antara SWNT yang satu dengan yang lainnya sebesar 0.34 nm. Jumlah lapisan yang terdapat MWNT bervariasi dari dua sampai beberapa puluh lapisan, sehingga memungkinkan diameter eksternalnya mencapai 100 nm. Jenis MWNT lebih banyak diaplikasikan untuk *fuel cell* karena sifat konduktivitas elektriknya yang lebih tinggi dan biaya pembuatannya yang lebih rendah (Wang, 2004)

CNT memiliki kekuatan yang luar biasa dan sifat elektrik yang unik serta merupakan konduktor panas yang efisien. CNT ini dapat dimanfaatkan sebagai pengganti dari penggunaan Carbon Vulcan X72. Tujuannya adalah mengatasi masalah degradasi katalis Pt dan meningkatkan kualitas konduktivitas lapisan elektroda. Pembuktian durabilitas CNT telah dilakukan dengan potensiostatic treatment yang dilakukan selama 168 jam pada Pt yang disangga oleh CNT maupun karbon Vulcan XC-72. Uji tersebut menunjukkan bahwa CNT memiliki oksida permukaan yang lebih sedikit dari Vulcan XC-72. Beberapa kelebihan lain CNT jika dibandingkan dengan *carbon black* Vulcan XC-72 antara lain (O'Connell, 2006 ):

1. CNT memiliki kekuatan yang jauh lebih tinggi dari *carbon black* karena ikatan antar atom karbon pada CNT merupakan salah satu ikatan terkuat di alam.

Ikatan tersebut menyebabkan CNT memiliki modulus Young dan yield strength yang tinggi

2. CNT memiliki konduktivitas elektrik yang tinggi
3. Konduktivitas termal CNT pada suhu ruang mencapai 6000 W/mK

### **2.8 SEM (*Scanning Electron Microscopy*)**

Elektron Microscopy (EM) adalah salah satu teknik yang digunakan untuk karakterisasi material komposit. Dua teknik utama EM dibedakan menjadi Scanning Elektron Microscopy (SEM) dan Transmission Elektron Microscopy (TEM). Karakterisasi SEM bertujuan untuk mengetahui struktur permukaan (morfologi), porositas, serta ketebalan suatu specimen. Prinsip dasar proses ini adalah dengan menembakkan elektron ke permukaan specimen yang ingin dianalisis. Penembakan elektron tersebut menghasilkan sinyal berupa transmisi elektron yang akan memberikan kondisi gambar dari daerah specimen yang ditembakkan. Bentuk transmisi elektron tersebut ada menyebar sehingga mampu menghasilkan gambar yang terang, dan ada juga yang penyebarannya tidak elastik sehingga menghasilkan gambar yang gelap.

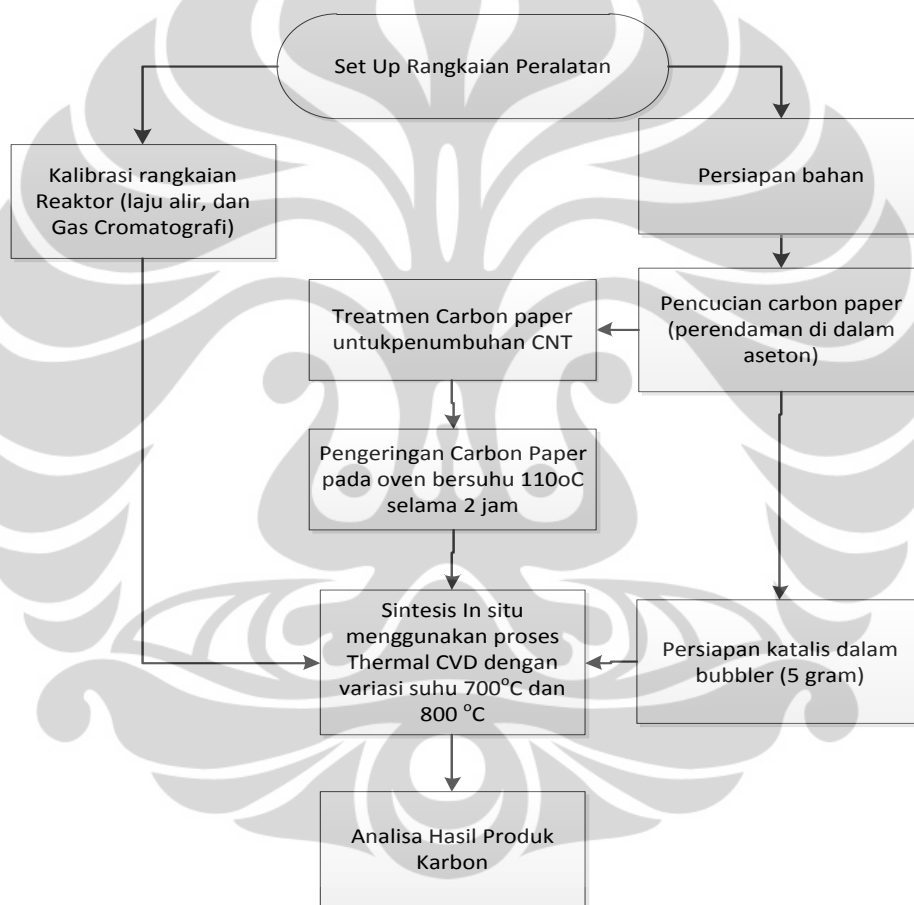
Metode mikroskopi dapat secara cepat menunjukkan ukuran nominal dan bentuk serat. Permukaan specimen yang akan diuji, di-*scan* dengan pancaran berkas elektron dan pantulan dari elektron ditangkap, kemudian ditampilkan di atas tabung sinar katoda. Bayangan yang tampak di atas *layer* menampilkan gambaran permukaan dari specimen.

## BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

### 3.1 Rancangan Penelitian

Penelitian akan dilakukan di laboratorium rekayasa produk kimia dan bahan alam (RPKA) Departemen Teknik Kimia FTUI Depok.

Adapun diagram alir penelitian adalah sebagai berikut :



**Gambar 3.1.** Diagram Alir Penelitian

### 3.2 Alat dan Bahan Penelitian

Peralatan yang digunakan selama penelitian dapat dilihat pada Tabel 3.1.

**Tabel 3.1** Peralatan yang digunakan selama penelitian

No	Alat	Kegunaan
1	<i>Bubbler</i>	Untuk melelehkan katalis <i>ferrocene</i>
2	Spatula besi	Untuk mengambil katalis <i>ferrocene</i> pada saat penimbangan
3	<i>Beaker Glass</i>	Wadah untuk <i>pre-treatment carbon paper</i>
4	Pinset	Untuk menahan Carbon paper pada saat treatment
5	Pinset	Untuk mengambil mengambil substrat yang telah ditumbuhi <i>carbon nanotube</i> hasil reaksi dekomposisi katalitik metana
6	Timbangan digital	Untuk menimbang berat <i>carbon nanotube</i> yang diperoleh serta katalis yang diperlukan
7	Cawan keramik	Sebagai wadah untuk menimbang katalis yang akan digunakan
8	<i>Stop watch</i>	Untuk menghitung waktu operasi
9	<i>Flowmeter</i>	Alat untuk mengukur laju alir gas yang masuk
10	<i>Quartz Tube</i>	Reaktor tempat berlangsungnya reaksi dekomposisi katalitik metana
11	<i>Digital Atmospheric Furnace</i>	Alat untuk memanaskan reaktor hingga suhu reaksi yang ditentukan
13	GC ( <i>Gas Chromatography</i> )	Alat untuk menganalisis hasil gas keluaran
14	Thermocouple	Untuk mengukur suhu pada reaktor
15	Alat SEM	Alat untuk melihat orientasi dari <i>carbon nanotube</i> yang diperoleh



Sementara itu, bahan-bahan yang akan digunakan selama penelitian dapat dilihat pada Tabel 3.2.

**Tabel 3.2** Bahan yang digunakan selama penelitian

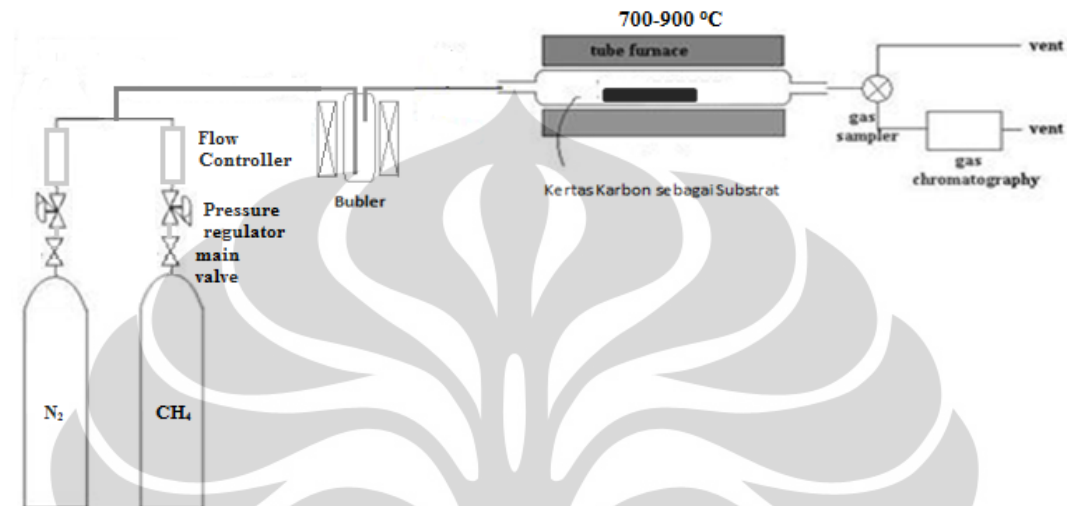
No	Bahan	Kegunaan	Keterangan
1	<i>Ferrocene</i> ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ )	Katalis untuk menumbuhkan <i>carbon nanotube</i>	Sigma Aldrich
2	Asam Nitrat ( $\text{HNO}_3$ )	Untuk <i>pre-treatment</i> substrat <i>carbon paper</i>	67% Merck
3	Asam Sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Untuk <i>pre-treatment</i> substrat <i>carbon paper</i>	98% Merck
4	Aseton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )	Untuk <i>pre-treatment</i> substrat <i>carbon paper</i>	Lab DTK UI
5	<i>Carbon paper</i>	Substrat untuk penumbuhan <i>carbon nanotube</i>	Toray Industries
6	Gas metana ( $\text{CH}_4$ )	Sebagai reaktan dalam reaksi dekomposisi katalitik metana	Lab DTK UI
8	Gas Nitrogen ( $\text{N}_2$ )	Untuk membersihkan reaktor dari udara serta pembawa katalis <i>nickelocene</i> masuk kedalam reaktor	Lab DTK UI

### 3.3 Rincian Kegiatan Penelitian

#### Tahap 1 : Set-Up Rangkaian Peralatan

Merangkai peralatan yang akan digunakan lalu menghubungkan : tabung gas, mass flow meter, mass flow controller, bubbler, reactor, dan GC.

Rangkaian peralatan seperti Gambar 3.2. berikut ini :



Gambar 3.2. skema rangkaian alat reaksi

#### Tahap 2 : Kalibrasi Peralatan.

Sebelum percobaan dijalankan, dilakukan kalibrasi kromatografi gas dan kalibrasi flowmeter. Kalibrasi kromatografi gas dilakukan untuk menentukan retention time dari gas umpan dan gas produk dan juga kuantitas gas yang dihasilkan. Kalibrasi kromatografi gas ini dilakukan dengan menginjeksikan langsung gas ke GC dengan menggunakan syringe dan dengan melewati gas melalui reactor kosong lalu ke GC.

Kalibrasi flowmeter dilakukan untuk mengetahui laju alir yang sebenarnya dari angka yang tertera di flowmeter. Kalibrasi dilakukan dengan mengalirkan gas inert (Nitrogen atau Argon) ke bubble soap sesuai laju alir yang tertera di flowmeter. Lamanya waktu yang dibutuhkan oleh gelembung udara untuk melewati volume tertentu dapat dikonversikan menjadi besaran laju alir.

### Tahap 3 : Preparasi Carbon Paper

Dalam tahap ini carbon paper yang akan digunakan sebagai substrat yang akan ditumbuhkan carbon nanotube di treatment untuk menghilangkan pengotor, dan meningkatkan interaksi antara katalis dengan substrat:

- 1) Membuat campuran larutan asam sulfat dengan asam nitrat
- 2) Carbon paper dibersihkan dengan aseton dengan ultrasonikasi selama 10 menit kemudian dikeringkan pada temperature ruang.
- 3) Rendam carbon paper yang telah dibersihkan ke dalam larutan asam sulfat/asam nitrat (Volume 1:3) selama 30 menit pada suhu 80°C. selama 30 menit
- 4) Bilas carbon paper dengan deionized water sebanyak 3 kali
- 5) Mengeringkan carbon paper pada oven pada temperature 150°C selama 2 jam

### Tahap 4 : Sintesis In Situ CNT pada Carbon Paper

Tahapannya adalah

- 1) Menimbang berat carbon paper sebelum dimasukkan ke dalam reactor kuarsa
- 2) Memasukan carbon paper yang telah ditimbang beratnya ke dalam reactor.
- 3) Memasukan katalis Ferrocene ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) ke dalam bubler. Kemudian memanaskan ferrocene hingga suhu 200°C.
- 4) Mengalirkan gas inert ( $\text{N}_2$ ) ke dalam reactor untuk menghilangkan pengotor selama 30 menit. Dan menset temperature reaksi pada 700°C
- 5) Mengalirkan umpan metana dengan laju alir 20 sccm, gas argon 200sccm dan hydrogen 10 sccm.
- 6) Mengambil data laju alir produk, komposisi gas produk dalam periode 6 menit dalam 1 jam .
- 7) Mendinginkan suhu furnace hingga carbon paper dapat diambil dengan tetap mengalirkan gas argon untuk membantu proses pendinginan
- 8) Menimbang berat carbon paper setelah selesai produksi dan reaksi dihentikan, menghitung berat carbon nanotube yang terbentuk dan menempel pada carbon paper.
- 9) Menyimpan carbon paper untuk selanjutnya dilakukan pengujian SEM.

- 10) Mengulangi percobaan dari poin 7 dengan temperatur reaktor 800°C dan 900°C

Tahap 5 : Pengujian SEM dan Jumlah CNT yang terbentuk

Perhitungan CNT yang terbentuk

- a. Perhitungan konversi reaktor

$$X_{CH_4} = \frac{[(CH_4 in) - (CH_4 out)]}{(CH_4 in)} \times 100\% \quad (3.1)$$

Konversi dihitung berdasarkan mol CH<sub>4</sub> yang masuk ke dalam reaktor dan mol CH<sub>4</sub> yang keluar berdasarkan komposisi gas keluaran dan laju alir keluar gas

- b. Menghitung berat CNT yang telah terbentuk pada *carbon paper*.

$$W_{carbon} = (W_{substrat akhir}) - (W_{substrat awal}) \quad (3.2)$$

- c. Menghitung Yield Carbon yakni dengan

$$Yield Carbon = \frac{\text{massa karbon yang dihasilkan}}{\text{massa katalis}} \quad (3.3)$$

- d. Menghitung carbon losses yang terjadi

$$\% Carbon Loss = \frac{\text{Berat karbon teori} - \text{berat karbon aktual}}{\text{Berat karbon teori}} \quad (3.4)$$

Berat CNT teoritis dihitung berdasarkan data laju alir dan komposisi gas produk yang dihitung secara stoikiometri berdasarkan konversi reaksi tiap satuan waktu sedangkan berat CNT actual adalah berat CNT yang terbentuk pada substrat ditambah berat partikulat pada filter (jika ada, dan diasumsikan sebagai partikulat karbon)

Pengujian SEM

Melihat orientasi CNT yang dihasilkan dengan menggunakan SEM, dimana akan didapat bukti terbentuknya A-CNT berupa gambaran orientasi pertumbuhan A-CNT.

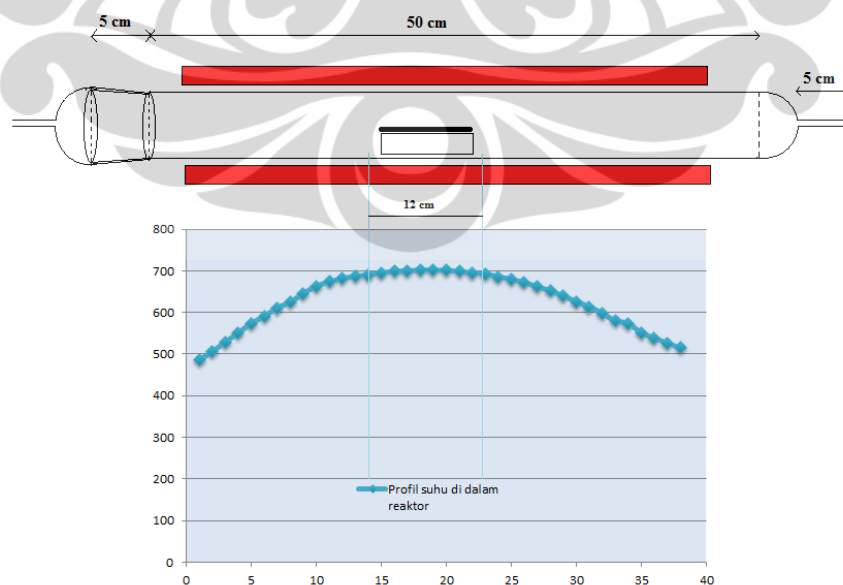
## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Uji Panjang Efektif Reaktor

Uji panjang efektif reaktor perlu dilakukan untuk mengetahui letak dimanakah substrat akan diletakan, dimana pada posisi tersebut temperature hampir seragam dengan temperature kondisi operasi yang diinginkan. Karena reaksi dekomposisi metana merupakan reaksi endotermik yang membutuhkan suhu tinggi, maka panjang reaktor efektif harus diketahui dengan mengukur temperature di sepanjang reaktor yang dipanasi oleh *furnace* ketika proses reaksi terjadi. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan termokopel yang digerakan setiap 1 cm sepanjang reaktor.

Dari hasil pengujian suhu di dalam reaktor ini, panjang efektif reaktor adalah 12 cm yang berada di tengah furnace yang memiliki panjang 40 cm, seperti yang terlihat pada Gambar 4.1. atau dengan kata lain posisi substrat diletakan 13 cm dari ujung masuk *furnace* di kiri, dan berjarak 16 cm dari kanan *furnace*. Kisaran temperature pada panjang efektif ini adalah 683-702°C.



**Gambar 4.1.** profil temperature di dalam reaktor

#### 4.2 Preparasi Karbon Paper

Preparasi carbon paper dilakukan untuk mentreatmen permukaan carbon paper dengan menambahkan gugus fungsi agar inti katalis Ferrocene yaitu Fe dapat merekat dengan kuat. Treatmen yang diberikan adalah pertama dengan membersihkan permukaan carbon paper terlebih dahulu dengan merendam carbon paper di dalam pelarut organic (aseton) selama 10 menit dan di keringkan dalam suhu ruang. Kemudian carbon paper direndam di dalam campuran  $H_2SO_4/HNO_3$  bersuhu  $80^\circ C$  (perbandingan volume 1:3). Kemudian carbon paper dibilas menggunakan air demin dan di keringkan di dalam oven pada suhu  $120^\circ C$ , seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4.2. dan Gambar 4.3. berikut ini.



**Gambar 4.2.** carbon paper yang telah dipotong



**Gambar 4.3.** Acid Treatment pada carbon paper

Pertama *carbon paper* dipotong dengan ukuran 3 cm x 6 cm, ukuran ini disesuaikan dengan diameter masukan dari reaktor. Kemudian melakukan perendaman pertama di dalam aseton. Perendaman pertama dalam aseton bertujuan untuk menghilangkan pengotor yang kemungkinan menempel pada permukaan carbon paper seperti minyak, debu dan partikulat-partikulat lainnya.

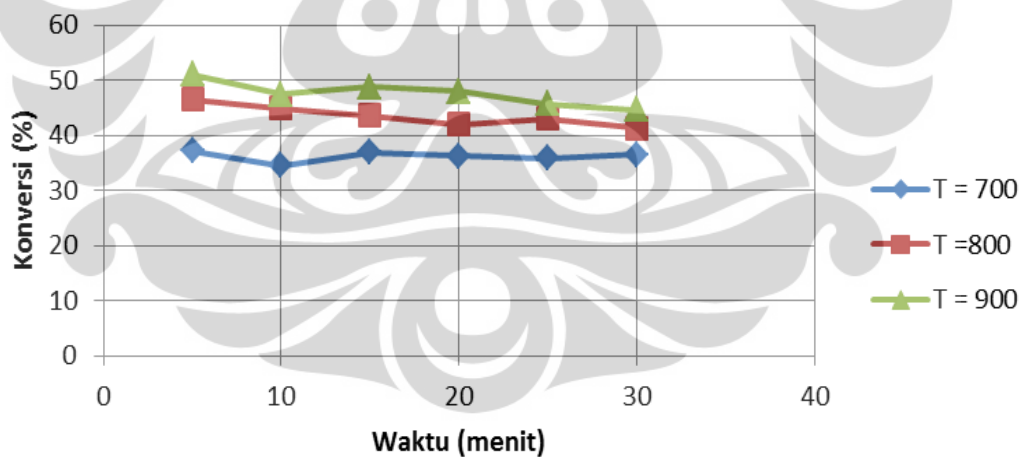
Kemudian setelah direndam dalam aseton selama 10 menit dan dikeringkan *carbon paper* dimasukkan ke dalam campuran asam ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ). Di dalam campuran asam nitrat dengan asam sulfat yang akan bertujuan untuk menambahkan gugus fungsi oksigen pada permukaan *carbon paper* adalah untuk meningkatkan *metal-suport interaction* antara *carbon paper* dengan katalis sehingga katalis dapat terdispersi lebih merata pada *carbon paper*.

### 4.3 Pengaruh Temperatur

Jumlah katalis yang dimasukkan ke dalam bubbler untuk pengujian ini sama yakni sekitar 5 gram. Namun secara teoritis katalis yang mengalir masuk sebesar 0.07 g/min. Dalam hasil percobaan laju alir katalis relative sama akan tetapi panas dari katalis ketika uji pada temperatur  $700^\circ\text{C}$  dilakukan tidak stabil sehingga tidak berada tepat pada suhu  $200^\circ\text{C}$ . Dengan jumlah katalis yang dijaga sama, begitu pula laju alir untuk menjaga laju alir katalis untuk masuk ke dalam reactor.

#### 4.3.1 Pengaruh Temperatur Terhadap Konversi

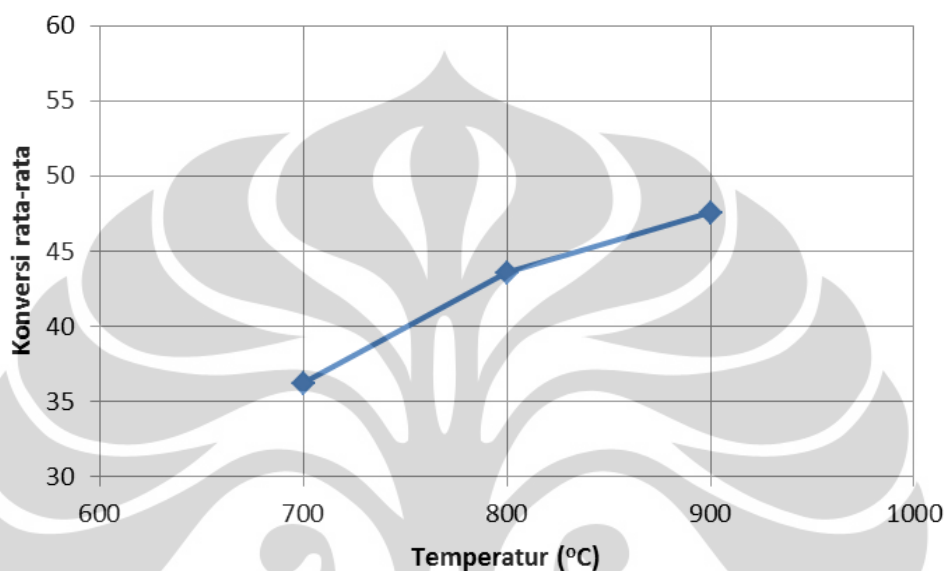
Hasil eksperimen menggambarkan pengaruh temperature reaksi terhadap konversi yang digambarkan dalam Gambar 4.4. berikut ini:



**Gambar 4.4.** Profil Konversi metana terhadap waktu

Pada pengujian dengan temperature  $700^\circ\text{C}$  konversi metana tertinggi adalah 37.23%, dengan konversi rata-rata 36.19%. sedangkan pada pengujian dengan temperature  $800^\circ\text{C}$ , konversi metana tertinggi adalah 46.50% dengan konversi rata-rata 47.57%, dan pada pengujian dengan temperature  $900^\circ\text{C}$

konversi tertinggi adalah 50.99% dengan konversi rata-rata 42.94%. adapun konversi secara teoritis dengan pendekatan kesetimbangan teoritis secara termodinamik pada tekanan 1 atmosfer dan temperature 700 °C, 800 °C, 900 °C secara berturut-turut adalah 91.86%, 97.18%, dan 98.95%. Profil konversi rata-rata dapat dilihat pada Gambar 4.5. berikut ini.



**Gambar 4.5.** Profil konversi rata-rata metana terhadap temperature

Terlihat bahwa semakin tinggi temperatur, maka konversi reaksi akan meningkat. Hal ini dikarenakan reaksi dekomposisi metana merupakan reaksi endotermik sehingga peningkatan temperatur mengakibatkan konversi semakin tinggi. Profil konversi metana menurun pada suhu 800°C dan 900°C, hal ini dapat diakibatkan karena pada suhu tinggi laju difusi metana ke dalam katalis lebih cepat sehingga metana akan semakin banyak yang masuk ke dalam katalis yang menyebabkan sisi aktif katalis akan berkurang akibat deposit atom C hasil dekomposisi metana sehingga konversi menurun. Akan tetapi nilai konversi yang turun ini tidak mempengaruhi nilai konversi rata-rata pada variasi suhu yang menunjukkan peningkatan seiring dengan peningkatan suhu.

Selain hal tersebut dapat pula terjadi deaktivasi katalis. Deaktivasi kemungkinan terjadi dikarenakan sintering. Berdasarkan temperatur Huttig dan Raman, yaitu 0.3 atau 0,5 titik lebur, inti aktif ferrocene yakni Fe memiliki titik

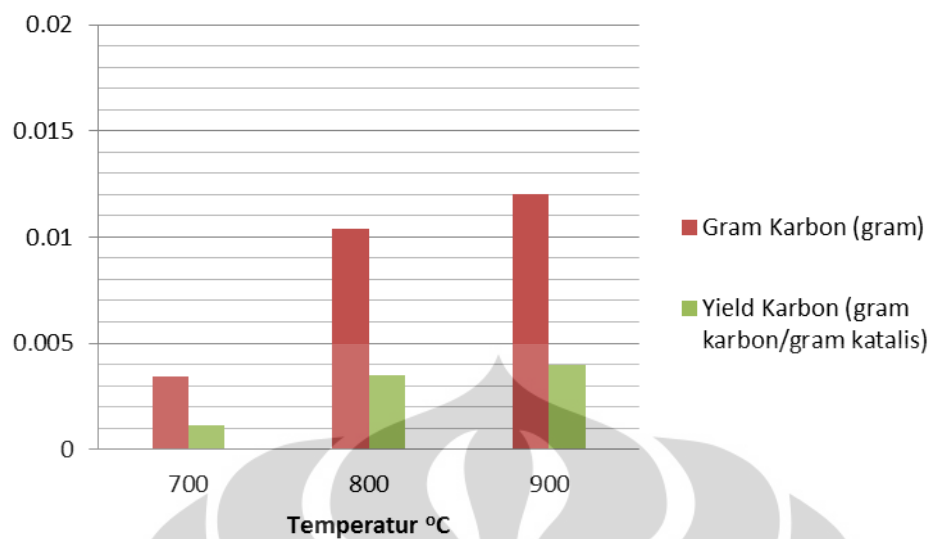


lebur  $1537.85\text{ }^{\circ}\text{C}$  maka temperature operasi seharusnya berada diantara  $461.355\text{ }^{\circ}\text{C}$  hingga  $768.965\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Untuk uji pada temperature  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  konversinya cukup stabil dan nilainya tidak begitu jauh dari konversi rata-rata hal ini dikarenakan temperatur operasinya tidak melebihi temperature sintering berbeda dengan uji pada temperature  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  yang konversinya menurun seiring dengan bertambahnya waktu.

Jika dibandingkan dengan konversi kesetimbangan termodinamik nilai ini berbeda sangat jauh. Hal ini dapat disebabkan dikarenakan jumlah aliran metana lebih banyak. Metana yang pada suhu tinggi dapat menyebabkan sisi aktif permukaan katalis tertutup akibat laju difusi metana ke dalam katalis semakin besar sehingga kemampuan katalis untuk mengkonversi semakin rendah (Zhang, 2002). Selain itu juga dapat disebabkan karena proses yang digunakan adalah *floating katalis*, dimana sumber karbon dan katalis selalu mengalir pada laju tertentu menyebabkan aliran katalis dan sumber karbon tidak menerima panas reaktor secara sempurna. Sehingga aliran katalis dan sumber karbon memiliki temperatur yang lebih rendah dibandingkan temperature pada dinding reaktor yang menyebabkan konversi menjadi lebih rendah.

#### **4.3.2 Pengaruh Temperatur terhadap yield karbon**

Berdasarkan penelitian didapatkan bahwa untuk proses sintesis selama 30 menit, yield karbon yang terbentuk pada  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  lebih besar dibandingkan  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Yield carbon pada temperatur  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  sebanyak  $0.001133\text{ g karbon/g katalis}$ , temperature  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sebanyak  $0.0034\text{ g karbon/g katalis}$  dan temperature  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  sebanyak  $0.004\text{ g karbon/ g katalis}$ . Nilai yield carbon ini sesuai dengan konversi metana untuk setiap temperature uji. Jumlah katalis disini yang dimaksud adalah jumlah katalis total yang masuk ke dalam reactor dihitung berdasarkan perhitungan laju alir katalis yang masuk. Sedangkan jumlah karbon yang terbentuk dihitung berdasarkan jumlah karbon yang terbentuk pada carbon paper. Perbandingan yield karbon dapat dilihat pada Gambar 4.6 berikut ini.



**Gambar 4.6.** Perbandingan yield karbon terhadap temperature

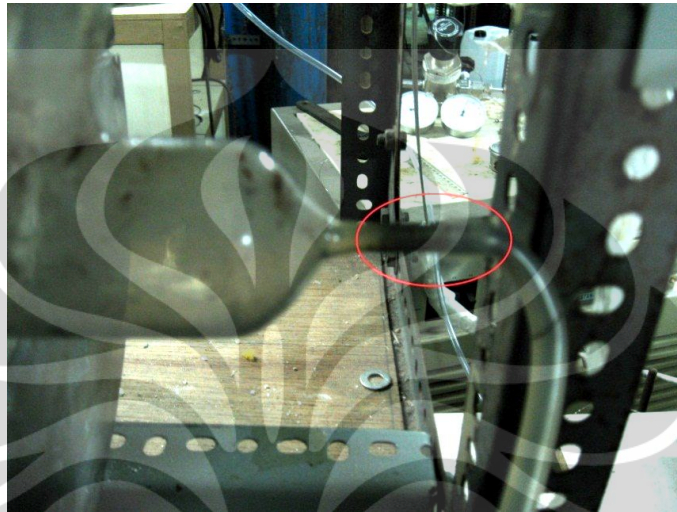
Jumlah gram carbon yang terbentuk pada carbon paper ini bernilai rendah dikarenakan salah satunya adalah deposisi katalis pada carbon paper yang rendah, karena menggunakan FCCVD. Pada FCCVD tidak semua katalis akan terdeposisi pada substrat sebagian akan menempel pada dinding reactor, dalam penelitian ini terdapat deposit katalis pada ujung keluaran reactor untuk setiap temperatur uji. Sehingga treatment substrat akan sangat mempengaruhi deposisi katalis pada substrat.

Pada temperature 700°C nilai yield nya terendah diakibatkan oleh jumlah karbon yang terbentuk jauh lebih sedikit. Hal ini diakibatkan jumlah katalis pada temperature 700°C ini lebih rendah dikarenakan laju alir katalis yang masuk ke dalam reactor lebih sedikit jika dibandingkan dengan jumlah katalis yang masuk pada temperature 800°C dan 900°C diakibatkan penurunan suhu pada bubbler. Sehingga katalis yang terdeposisi pada substrat pada temperatur 700°C lebih sedikit.

#### 4.4 Carbon Loss

Carbon loss pada pada 700°C sebesar 98,73 % , pada temperature 800°C sebesar 96.11% dan 900°C sebesar 96.61%. Carbon loss ini dihitung berdasarkan jumlah karbon yang terbentuk pada carbon paper terhadap karbon teoritis yang dihitung secara stoikiometri dari laju alir masuk dan keluaran carbon. Nilai yang

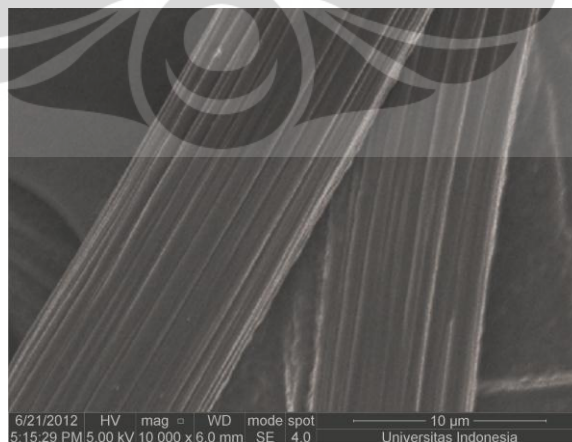
besar ini dapat dikarenakan katalis yang terdeposisi pada permukaan carbon paper tidak sebanyak yang mengalir di dalam reactor. Sehingga jumlah karbon yang terbentuk pada carbon paper ini berjumlah sangat sedikit (0.0034 gram hingga 0.01 gram). Selebihnya karbon paper terbentuk pada ujung reactor dan di dinding reactor. Seperti pada Gambar 4.7. Berikut ini.



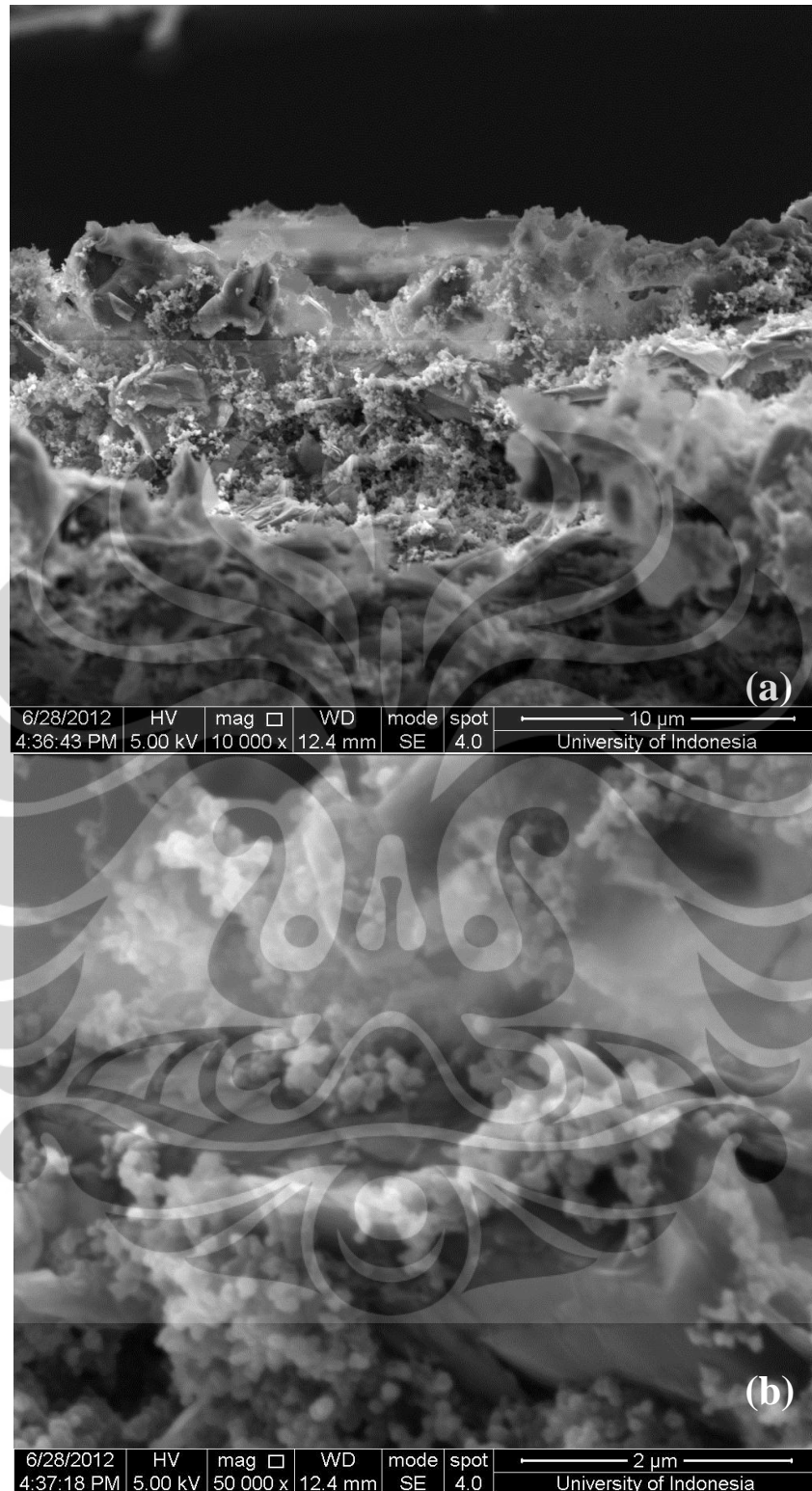
**Gambar 4.7.** Deposit karbon pada ujung keluaran reactor.

#### 4.5 Perbandingan Karakterisasi Menggunakan SEM

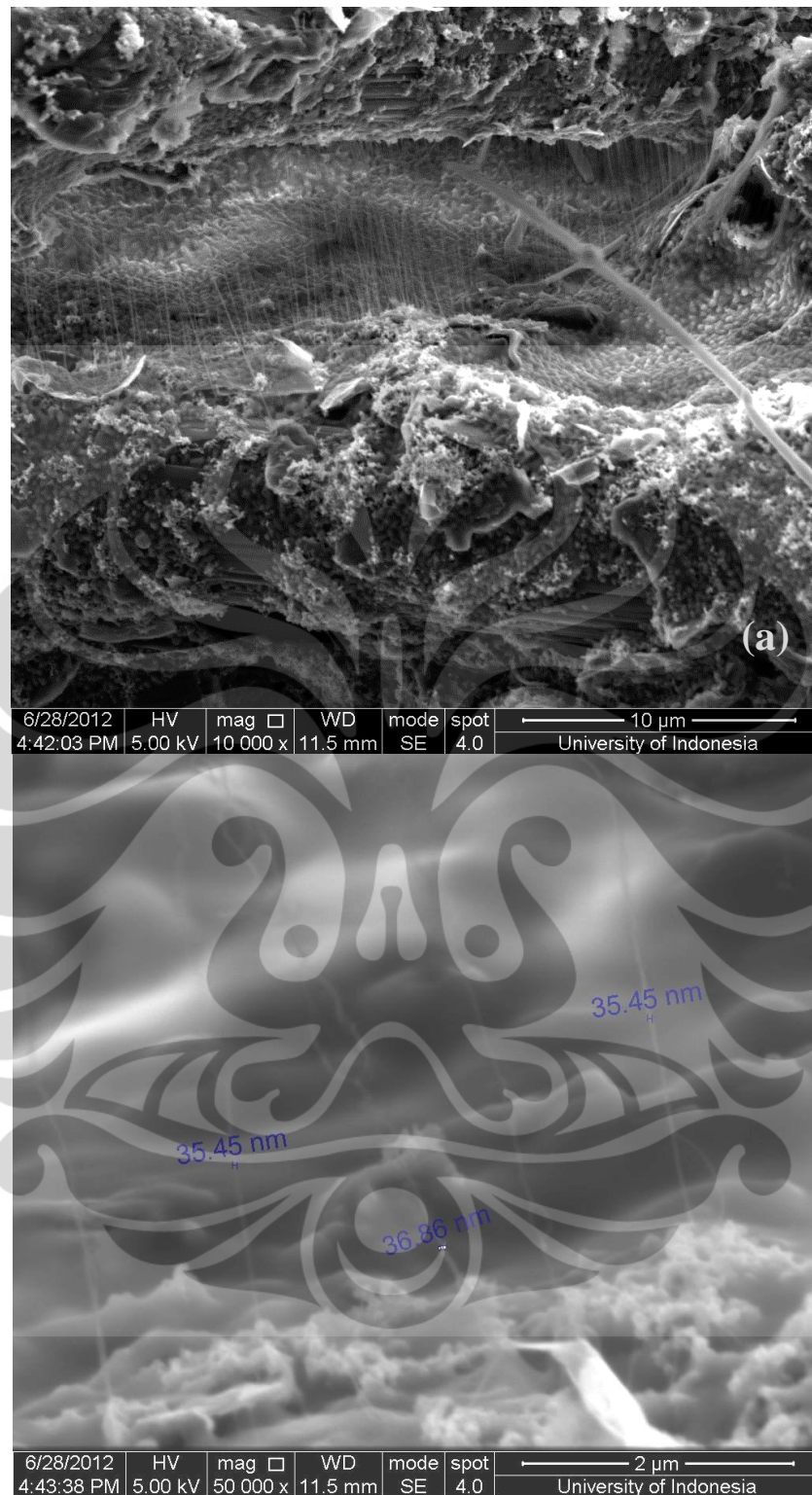
Karakterisasi dilakukan melalui SEM dengan tujuan untuk melihat morfologi dari hasil sintesis pada carbon paper ini. Karakterisasi dilakukan langsung pada hasil carbon paper yang sudah telah ditumbuhkan CNT, dan yang belum ditumbuhkan pada Gambar 4.8 hingga Gambar 4.11.



**Gambar 4.8.** Morfologi *carbon paper* yang belum ditumbuhkan dengan perbesaran 10000x

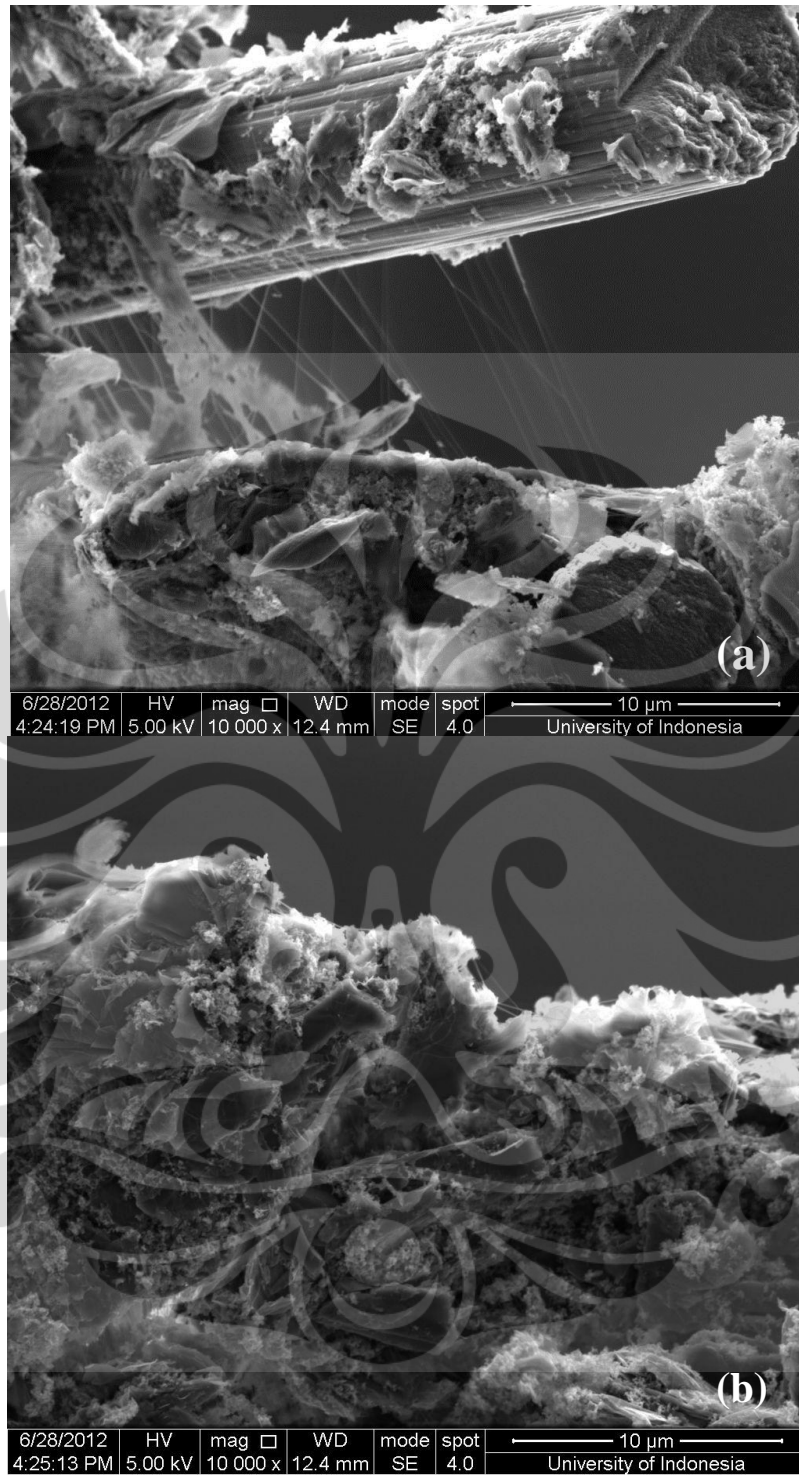


**Gambar 4.9.** Morfologi *carbon paper* setelah sintesis pada temperature 700°C dengan perbesaran (a) 10000x; (b)50000x.



**Gambar 4.10.** Morfologi *carbon paper* setelah sintesis pada temperature 800°C dengan perbesaran (a) 10000x; (b)50000x;





**Gambar 4.11.** Morfologi *carbon paper* setelah sintesis pada temperature 900°C dengan perbesaran (a) 10000x; (b)10000x;

Hasil SEM ini diambil pada perbesaran 10000x, dan 50000x, dengan hasil SEM *carbon paper* yang belum ditumbuhkan pada perbesaran 10000x sebagai pembandingan. Pada temperature 700°C yang teramati pada gambar SEM dengan

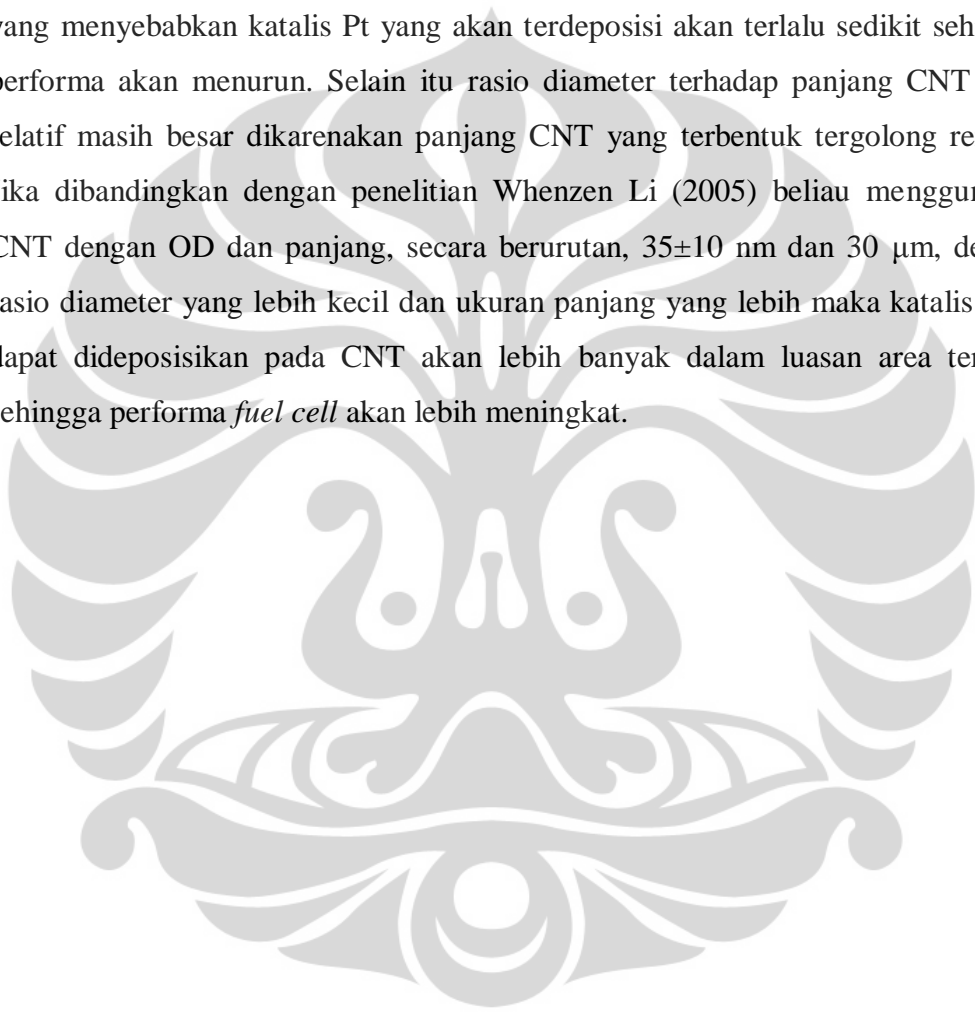
perbesaran dari 10000x adalah serat dari *carbon paper* dimana disekelilingnya terdapat karbon-karbon hasil dekomposisi metana. Pada perbesaran 50000x tidak terdapat CNT yang terbentuk namun partikel karbon yang berukuran nano yang jumlahnya lebih banyak. Hasil SEM pada temperature sintesis 800°C juga diambil pada perbesaran 10000x, 50000x. pada semua perbesaran jenis karbon yang terbentuk adalah VACNT. Dan pada temperature 900°C untuk perbesaran 10000x hanya sedikit carbon nanotube yang terbentuk dan sisanya adalah partikel-partikel karbon yang berukuran nano.

Dari Gambar 4.9 – 4.11 dapat diamati bahwa VACNT tidak terbentuk pada *carbon paper* yang temperature penumbuhannya 700°C serta karbon yang terdeteksi pada SEM ini hanya partikel-partikel karbon berukuran nano yang tersebar pada permukaan *carbon paper*. Tidak terbentuknya carbon nanotube ini dapat dikarenakan oleh beberapa hal, salah satunya adalah partikel katalis yang memiliki ukuran terlalu besar. Ukuran katalis yang besar ini dapat disebabkan karena katalis pada permukaan *carbon paper* mengaglomerasi atau menggumpal membentuk katalis dengan ukuran partikel yang lebih besar pada permukaan *carbon paper*. Selain itu agglomerasi katalis ini juga dapat dikarenakan interaksi antara substrat dan katalis tidak terlalu kuat sehingga katalis-katalis yang telah terdeposisi pada *carbon paper* akan saling berinteraksi membentuk katalis yang lebih besar. Ukuran partikel yang lebih besar tidak diinginkan dalam proses penumbuhan CNT, karena luasan aktif akan semakin kecil dan yang terbentuk bukanlah CNT melainkan serbuk karbon dalam ukuran nanopartikel. Ukuran partikel katalis yang besar ini juga mempengaruhi hasil konversi. Seperti ditunjukkan pada Gambar 4.5 dimana konversi tertinggi tidak mendekati hasil perhitungan konversi secara termodinamik. Dikarenakan ukuran partikel yang besar memiliki luasan aktif yang lebih sedikit sehingga metana yang dapat terkonversi pada katalis akan semakin sedikit dan mengakibatkan konversi menurun.

Untuk temperature sintesis pada 800°C dan 900°C terdapat VACNT. Vertically aligned carbon nanotube yang terbentuk pada temperature sintesis 800°C terlihat lebih banyak jika dibandingkan dengan yang terbentuk pada

temperatur sintesis  $900^{\circ}\text{C}$ , hal ini dapat dikarenakan terjadi aglomerasi katalis pada *carbon paper* akibat peningkatan suhu reaktor (sintering). Diameter rata-rata dari VACNT yang terbentuk pada kedua temperature ini adalah 35 nm, dengan panjang sekitar 10  $\mu\text{m}$ .

Hasil yang terbentuk ini masih kurang efektif untuk digunakan pada aplikasi fuel cell. Hal ini dikarenakan densitas CNT yang terbentuk sangat sedikit yang menyebabkan katalis Pt yang akan terdeposisi akan terlalu sedikit sehingga performa akan menurun. Selain itu rasio diameter terhadap panjang CNT yang relatif masih besar dikarenakan panjang CNT yang terbentuk tergolong rendah. Jika dibandingkan dengan penelitian Whenzen Li (2005) beliau menggunakan CNT dengan OD dan panjang, secara berurutan,  $35\pm 10$  nm dan 30  $\mu\text{m}$ , dengan rasio diameter yang lebih kecil dan ukuran panjang yang lebih maka katalis yang dapat dideposisikan pada CNT akan lebih banyak dalam luasan area tertentu sehingga performa *fuel cell* akan lebih meningkat.





## BAB 5

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

a). Konversi metana dalam proses sintesis in situ VACNT pada carbon paper naik seiring dengan naiknya suhu temperature operasi. Pada pengujian dengan temperature 700°C konversi metana tertinggi adalah 37.23%, dengan konversi rata-rata 36.19%. sedangkan pada pengujian dengan temperature 800°C, konversi metana tertinggi adalah 46.50% dengan konversi rata-rata 47.57%, dan pada pengujian dengan temperature 900°C konversi tertinggi adalah 50.99% dengan konversi rata-rata 42.94%. Variasi Temperatur tidak terlalu mempengaruhi yield carbon karena yield karbon pada sintesis in situ pada carbon paper ini dipengaruhi oleh proses deposisi katalis pada carbon paper dikarenakan sistem yang digunakan bersifat FCCVD dimana katalis melayang di dalam reactor dan ada kemungkinan untuk menempel pada dinding reactor yang menyebabkan karbon loss yang besar. Carbon loss pada pada 700°C sebesar 98,73 % , pada temperature 800°C sebesar 96.11% dan 900°C sebesar 96.61%.

b). Hasil uji SEM menunjukkan terjadi pertumbuhan carbon nanotube pada *carbon paper* pada temperature uji 800°C dan 900°C dengan OD dan panjang secara berturut-turut adalah 35 nm dan 10 µm. Pada temperatur 700°C tidak terjadi penumbuhan hal ini dapat dikarenakan katalis yang terdeposisi pada *carbon paper* mengalami aglomerasi sehingga ukuran partikel katalis menjadi lebih besar sehingga tidak mendukung pertumbuhan CNT.

c). Hasil yang terbentuk ini masih kurang efektif untuk digunakan pada aplikasi fuel cell. Dikarenakan densitas CNT yang terbentuk masih rendah dan rasio diameter dan panjang yang masih besar.

## 5.2 Saran

Saran untuk penelitian berikutnya adalah

- Perbaiki proses treatment pada carbon paper agar katalis lebih banyak terdeposisi pada carbon paper.
- Pengaturan jumlah katalis yang masuk ke dalam reactor diperbaiki sehingga metana yang terkonversi dan yield carbon lebih banyak.
- Pengaturan profil suhu antara furnace reactor dan pemanas pada katalis sehingga kemungkinan katalis mengaglomerat, dikarenakan penurunan suhu sebelum memasuki reactor, menjadi lebih sedikit.



## DAFTAR PUSTAKA

- Afianty, Anisa. (2007). Uji kinerja reaktor dengan katalis terstruktur untuk reaksi dekomposisi katalitik metana. Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.
- Anggraini, Dewi. (2010). Pengembangan Kinerja Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell melalui Fabrikasi Membrane Electrode Assembly dengan CNT sebagai Penyangga Katalis. Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.
- Atiyah, M.R. et al. (2010). Low Temperature Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes via Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition Method. *J. Mater. Sci. Technol* 27(4), 296-300.
- Chen, Allan. (18 April 2008). Modeling to Build a Better Fuel Cell. 31 mei 2012. <http://newscenter.lbl.gov/feature-stories/2008/04/18/modeling-to-build-a-better-fuel-cell/>.
- Dang, C., dan T. Wang. (2006). Study on effects of substrate temperature on growth and structure of alignment carbon nanotubes in plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition system. *Appl. Surface Science*, 253, 904-908.
- Dhathathreyan, K.S. dan N. Rajalakshmi. (2009). Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. New Delhi: Anamaya Publisher.
- Dupuis AC. (2005). The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes –a review. *Prog. Mater Science*. 50(8):929–6.
- Ermakova, M.A., D.Y. Ermakov, dan G.G. Kuvshinov. (2000). Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon Part I. Nickel catalysts. *Appl. Catal. A*, 201, 61-70.

- Energy Information Association (EIA). (2010). Key International Energy Outlook 2010. USA: EIA
- Engelhardt, Rolf. (2000). Metal organic vapor phase epitaxy and laser applications of CdSe Zn (s, Se) quantum dots. Thesis of University of Berlin: 31-32.
- Handuja, Sangeeta. P. Srivastava dan V. D. Vankar. (2010). On the Growth and Microstructure of Carbon Nanotubes Grown by Thermal Chemical Vapor Deposition. *Nanoscale Res Lett* 5: 1211–1216.
- Hoogers, G. (2003). Fuel cell Technology Handbook. New York: CRC Press.
- Kannan et al. (2009). Development of carbon nanotubes based gas diffusion layers by in situ chemical vapor deposition process for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 192 (2009) 297–303.
- Lamy, C. et al. (2002). Recent Advance in the Development of Direct Alcohol Fuel Cell. *Journal Power Source*, 105(2): 283-296.
- Li, W., Wang, X., Chen, Z., & Waje, M. (2005). CNT Film by Filtration as Cathode Catalyst Support for Proton-Exchange Membrane Fuel cell.
- Manggiasih, A. (2011). Perbandingan Kinerja Katalis Terstruktur Fe dan Ni Berpenyangga MgO untuk Sintesis Nanotube Karbon Melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana. Skripsi, Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok.
- Mass, S., Finsterwalder, F., & Frank, G. (2007). Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Source*. Wenzhen Li (2005)
- Mathur, Virendra, K. dan Crawford, J. (2009). Fundamentals of Gas Diffusion Layers in PEM Fuel cells. New Delhi: Anamaya Publishers.
- Mukul, Kumar dan Ando, Yoshinori. A simple method of producing aligned carbon nanotubes from an unconventional precursor – Camphor. *Chem Phys Lett* 2003;374(5–6):521–6.

- Mukul, Kumar. dan Ando, Yoshinori. 2010. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 10, 3739–3758, 2010
- Muradov, N. (2001). Catalyst of Methane Decomposition Over Elemental Carbon. *Catalyst Communication* 2, 89-94.
- O’Connel, Michael J. (2006). *Carbon Nanotubes: Property and Application*. London: Taylor and Francis.
- Pauson, P. L. (2001). Ferrocene-how it all began. *J. Organometal Chemistry*. 637–639:
- Purwanto, W.W., P.P.Wulan, dan Y. Muharam. (2011). *Intrinsic Kinetik Model for Catalytic Deposition of Methane to Produce Carbon Nanotubes on Ni-Cu-Al Catalyst*. Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok.
- Rao, C.N.R., A, Govindaraj. (2002). Carbon nanotubes from organometallic precursors. *Acc Chem Res* 35(12):998–1007.
- Reddy , A. Leela Mohana., Ramaprabhu , S. (2007). Design and Fabrication of Carbon Nanotube-Based Microfuel Cell and Fuel Cell Stack Coupled With Hydrogen Storage Device. *J. of Hydrogen Energy* 32(17): 4272-4278.
- Saminathan et al. (2009). Preparation and evaluation of electrodeposited platinum nanoparticles on in situ carbon nanotubes grown carbon paper for proton exchange membrane fuel cells. *J. of hydrogen energy* 34: 3838–3844
- Satishkumar , B.C., A. Govindaraj, C.N.R. Rao. (1999). Bundles of aligned carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene–hydrocarbon mixtures: role of the metal nanoparticles produced in situ. *Chemical Physics Letters* 307: 158–162.
- Seah, Choon-Ming, (2011). Synthesis of aligned carbon nanotubes. *Carbon* 49 (2011) 4613 – 4635.

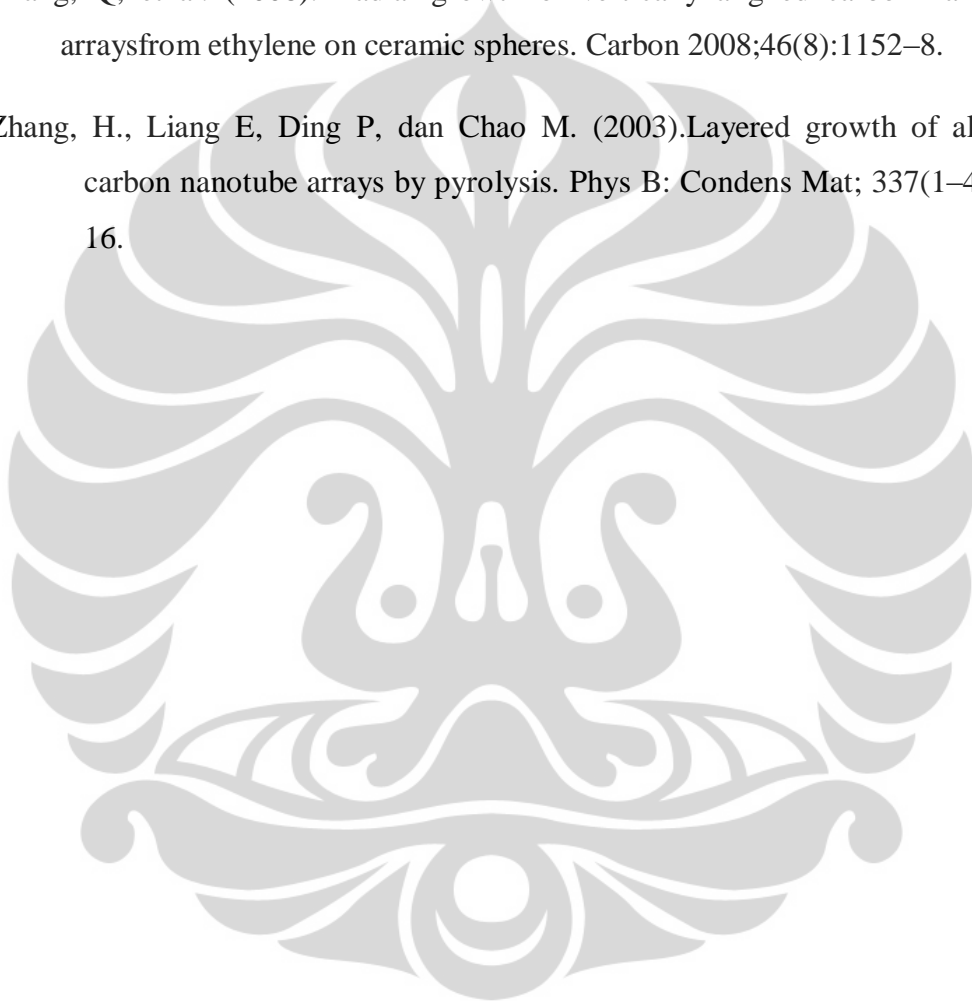
- Sutopo, F. (2009). *Scale-up reaktor katalis terstruktur gauze skala pilot untuk produksi hidrogen dan nanokarbon melalui reaksi dekomposisi katalitik metana*. Skripsi, Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok.
- Tanaka, Kenichi et al. (2009). A CO-Tolerant Hydrogen Fuel Cell System Designed by Combining with an Extremely Active Pt/CNT Catalyst. *Cat. Letter*, 127:148-151.
- Tang, Z., Poh, C. K., & Tian, Z. (2011). In situ Grown CNTs on Carbon Paper as Integrated Gas Diffusion and Catalyst Layer for PEMFC. *Electrochimica Acta*.
- Wang, Z.-B., Zuo, P.-J., & Chu, Y.-Y. (2009). Durability Studies on Performance Degradation of Pt/C Catalysts of Proton Exchange Membrane Fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Wang, C., Waje, M., & Wang, X. (2004). Proton Exchange Membrane Fuel cells with CNT Based Electrodes. *Nano Letters* 4 (2), pp 345–348
- Wang, X., Liu, Y., dan Zhu, D. (2001). Controlled growth of well-aligned carbon nanotubes with large diameters. *Chem Phys Lett*;340(5–6):419–24.
- Xuguang Li, I.-Ming Hsing. (2006). The effect of the Pt deposition method and the support on Pt dispersion on carbon nanotubes. *Electrochimica Acta* 51: 5250–5258.
- Yuan, Xiao-Zi dan Haijang Wang. (2005). *PEM Fuel Cell Fundamentals*. New York: Elsevier Academic Press.
- Yu-Chun Chiang, dan Jhao-Ruei Ciou. (2011). Effect of Surface Chemical States of Carbon Nanotubes Supported Pt Nanoparticles on Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Hydrogen Energy* 36(11): 6826-6831.
- Yulianti, Dwi. (2009). Pengaruh Space Time, Temperatur, dan Rasio Umpan Terhadap Kinerja Reaktor Gauze Untuk Memproduksi Hidrogen dan Nanokarbon Melalui Reaksi Dekomposisi Metana. Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.

Zhang, Xianfeng, et al. (2002). Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays. *Chem Phys Lett* 362(3-4):285-90.

Zhang, W.D., Y. Wen, S.M. Liu, W.C. Tjiu, G.Q. Xu, dan L.M. Gan. (2002). Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes on metal deposited quartz plates. *Carbon*, 40, 1981-1989.

Zhang, Q, et al. (2008). Radial growth of vertically aligned carbon nanotube arrays from ethylene on ceramic spheres. *Carbon* 2008;46(8):1152-8.

Zhang, H., Liang E, Ding P, dan Chao M. (2003). Layered growth of aligned carbon nanotube arrays by pyrolysis. *Phys B: Condens Mat*; 337(1-4):10-16.



## LAMPIRAN

Lampiran A. Kalibrasi Rotameter Untuk Aliran Nitrogen (N<sub>2</sub>)

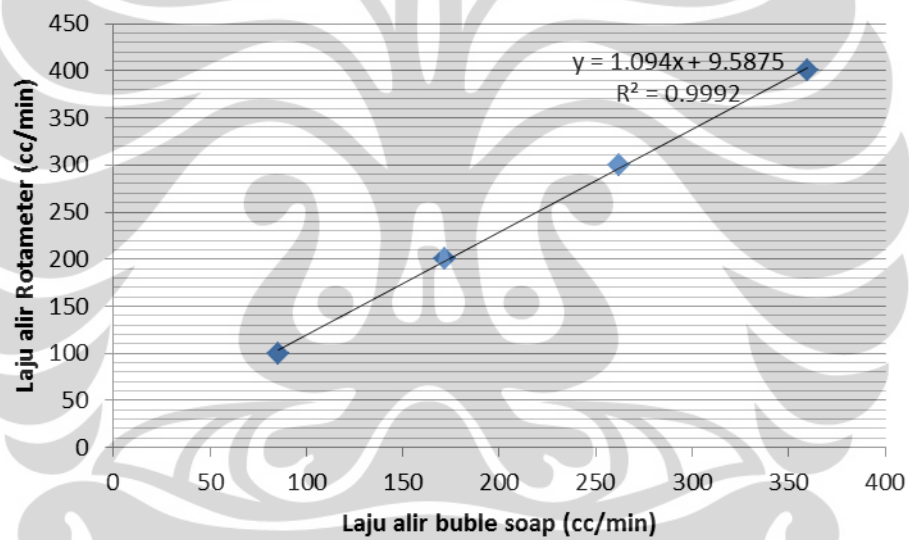
Tabel A.1. Kalibrasi laju alir rotameter untuk aliran nitrogen

set flow rate	volum buble soap (cc)	waktu (s)	laju alir per detik	laju alir per menit	Rata Laju (ml/min)	Rata Laju alir (ml/min)	Laju alir (l/h)	Rata Laju (L/h)
100	10	6.79	1.472754	88.36524	86.25836	85.47088	1.437639	1.424515
	10	7.13	1.402525	84.15147				
	20	14.82	1.349528	80.97166	86.39249			
	20	13.07	1.530222	91.81331				
	30	20.16	1.488095	89.28571	88.2053			
	30	20.66	1.452081	87.12488				
	40	25.7	1.55642	93.38521	81.02737			
	40	34.95	1.144492	68.66953				
200	10	3.09	3.236246	194.1748	190.8374	171.7636	3.180623	2.862727
	10	3.2	3.125	187.5				
	20	7.07	2.828854	169.7313	172.3292			
	20	6.86	2.915452	174.9271				
	30	11.9	2.521008	151.2605	153.3505			
	30	11.58	2.590674	155.4404				
	40	13.54	2.95421	177.2526	170.5376			
	40	14.65	2.730375	163.8225				
300	10	2.19	4.56621	273.9726	255.5634	261.9245	4.25939	4.365409
	10	2.53	3.952569	237.1542				
	20	4.57	4.376368	262.5821	261.1612			
	20	4.62	4.329004	259.7403				
	30	6.88	4.360465	261.6279	263.5573			
	30	6.78	4.424779	265.4867				
	40	8.93	4.479283	268.757	267.4162			
	40	9.02	4.43459	266.0754				



(Lanjutan)

	10	1.65	6.060606	363.6364		
	10	1.70	5.882353	352.9412	358.2888	5.97148
	20	3.35	5.970149	358.209		
	20	3.41	5.865103	351.9062	355.0576	5.917626
400	30	5.12	5.859375	351.5625		5.997561
	30	4.98	6.024096	361.4458	359.8537	
	30	4.98	6.024096	361.4458	356.5041	5.941736
	40	6.57	6.08828	365.2968		
	40	6.42	6.23053	373.8318	369.5643	6.159405



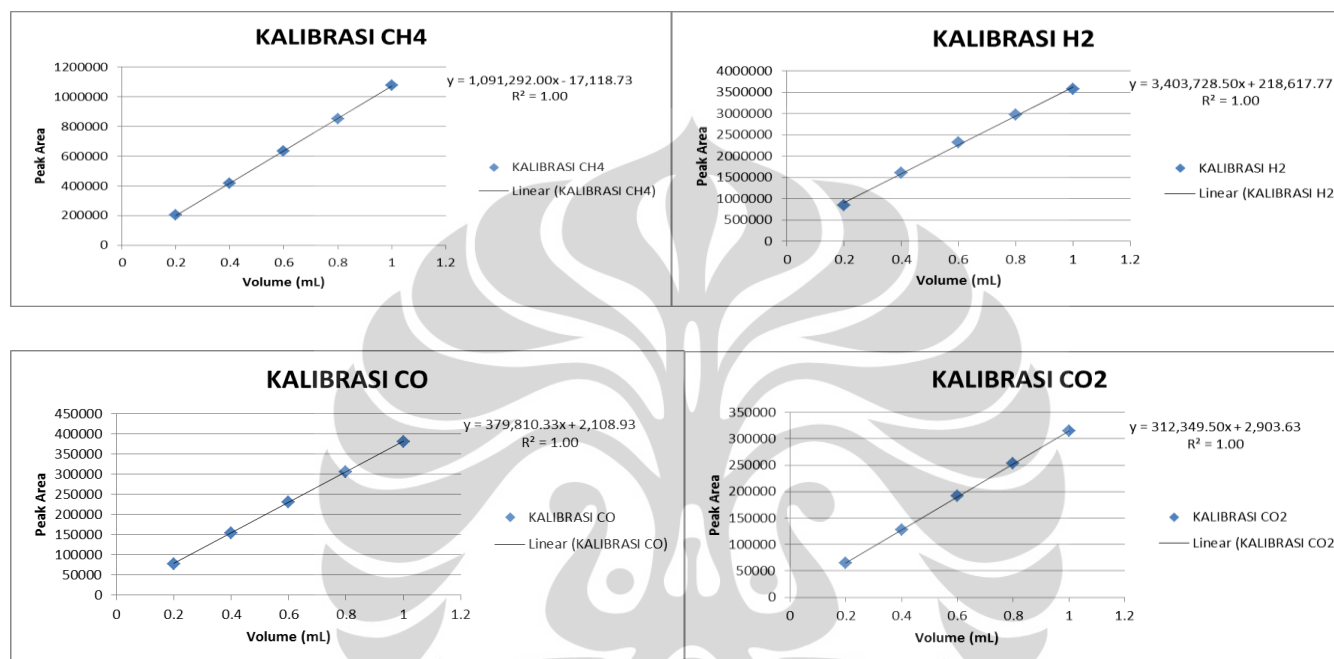
**Gambar A.1.** Grafik kalibrasi rotameter untuk aliran nitrogen

## Lampiran B. Kalibrasi Rotameter untuk aliran metana pada 50 sccm

Tabel B.1. Kalibrasi rotameter untuk aliran metana pada 50 sccm.

set flow rate	volum buble soap (cc)	waktu (s)	laju alir per detik	laju alir per menit	Rata Laju (cc/min)	Rata laju alir (cc/min)	Laju alir (l/h)	Rata Laju (L/h)
50	10	12	0.833333	50	52.82931		0.880489	
50	10	10.78	0.927644	55.65863				
50	20	21.28	0.93985	56.39098	56.43078		0.940513	
50	20	21.25	0.941176	56.47059		55.39073		0.923179
50	30	31.88	0.941029	56.46173	53.94515		0.899086	
50	30	35	0.857143	51.42857				
50	40	40.15	0.996264	59.77584	58.35767		0.972628	
50	40	42.15	0.948992	56.9395				

## Lampiran C. Data kalibrasi Gas Kromatografi



Gambar C.1. Grafik kalibrasi GC untuk gas CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, dan CO<sub>2</sub>

Tabel C.1 RRF untuk senyawa CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, dan CO<sub>2</sub>

Gas	Response Factor	RRF
CH <sub>4</sub>	1,091,292.00	1.0000
H <sub>2</sub>	3,403,728.50	3.1190
CO	379,810.33	0.3480
CO <sub>2</sub>	312,349.50	0.2862

Dengan T injection dan T coloum secara berurutan adalah 130°C dan 100°C

(lanjutan)

Kalibrasi Metana (CH<sub>4</sub>).

Volume (mL)	Concentration			Retention Time			Peak Area			Mean		
	C1	C2	C3	τ1	τ2	τ3	PA1	PA2	PA3	C	τ	PA
0.20	93.8752	93.3349	93.9616	1.952	1.962	1.942	205221	201909	206172	93.7239	1.952	204434.00
0.40	95.7398	95.5568	95.7590	1.897	1.905	1.898	421493	417640	414880	95.6852	1.900	418004.33
0.60	96.6521	96.4973	96.4360	1.838	1.848	1.840	640125	628851	637703	96.5285	1.842	635559.67
0.80	97.7376	97.4195	97.0473	1.808	1.782	1.825	857689	855218	840430	97.4015	1.805	851112.33
1.00	98.8074	98.2743	97.9668	1.775	1.792	1.762	1081922	1085587	1070007	98.3495	1.776	1079172.00
										96.338	1.855	637656.467

Kalibrasi Hidrogen (H<sub>2</sub>).

Volume (mL)	Concentration			Retention Time			Peak Area			Mean		
	C1	C2	C3	τ1	τ2	τ3	PA1	PA2	PA3	C	τ	PA
0.20	98.9790	97.3880	98.8654	0.490	0.488	0.483	847330	840200	846444	98.4108	0.487	844658.00
0.40	99.5089	99.4365	99.4869	0.512	0.500	0.512	1615006	1598597	1613167	99.4774	0.508	1608923.33
0.60	99.5542	99.4579	99.7442	0.520	0.517	0.525	2307318	2302490	2324798	99.5854	0.521	2311535.33
0.80	99.7999	100.0000	99.6508	0.533	0.540	0.533	2958471	2984837	2974549	99.8169	0.535	2972619.00
1.00	100.0000	97.7834	99.7264	0.563	0.550	0.545	3622041	3486635	3590940	99.1699	0.553	3566538.67
										99.292	0.521	2260854.867

(lanjutan)

Kalibrasi Karbon Monoksida (CO).

Volume (mL)	Concentration			Retention Time			Peak Area			Mean		
	C1	C2	C3	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	PA1	PA2	PA3	C	$\tau$	PA
0.20	94.6946	94.8031	94.9066	1.067	1.062	1.053	76099	76623	78256	94.8014	1.061	76992.67
0.40	96.5132	96.5064	96.3697	1.047	1.043	1.050	154633	154812	153801	96.4631	1.047	154415.33
0.60	97.1090	97.0512	97.0863	1.023	1.028	1.033	231852	230460	232048	97.0822	1.028	231453.33
0.80	97.3623	97.3637	97.3682	1.025	1.018	1.023	305871	306026	306725	97.3647	1.022	306207.33
1.00	98.2887	97.6218	97.4528	0.995	0.997	1.002	386172	380816	375733	97.7878	0.998	380907.00
										96.700	1.031	229995.133

Kalibrasi Karbon Dioksida (CO<sub>2</sub>).

Volume (mL)	Concentration			Retention Time			Peak Area			Mean		
	C1	C2	C3	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	PA1	PA2	PA3	C	$\tau$	PA
0.20	98.6191	96.4425	96.2104	3.903	3.913	3.915	63540	66172	63713	97.0907	3.910	64475.00
0.40	96.7262	96.8238	96.5709	3.820	3.812	3.808	126924	129472	128292	96.7070	3.813	128229.33
0.60	97.3180	97.5190	97.5657	3.725	3.720	3.723	191070	193725	189037	97.4676	3.723	191277.33
0.80	97.8091	97.9745	98.0147	3.637	3.642	3.648	253696	251931	254248	97.9328	3.642	253291.67
1.00	99.2107	98.2460	98.2874	3.583	3.613	3.563	316924	309007	316949	98.5814	3.586	314293.33
										97.556	3.735	190313.333

### Lampiran D. Perhitungan Laju Alir Katalis Ferrocene

$$Q_{CH_4} = 53.39 \text{ ml/min}$$

$$Q_{N_2} = 85.47 \text{ ml/min}$$

$$T_b = 200 \text{ }^\circ\text{C} (473.15 \text{ K})$$

$$M_r \text{ Ferrocene} = 186.03 \text{ g/mol}$$

$$P_{\text{bubler}} = 2 + P_{\text{mo}} \text{ bar}$$

$$P_{\text{standard}} = 1 \text{ bar}$$

Tekanan Uap Ferrocene ( $P_{\text{mo}}$ ):

$$\text{Log}(p) = B - A/T$$

Dimana A = 12.92; dan B = 3856.3

$$\text{Log}(p) = 3856.3 - \frac{12.92}{473.15}$$

$$p = 39242.42 \text{ Pa} = 392.4242 \text{ mbar}$$

Maka laju alir katalis adalah

$$Q_{MO} [\text{mol/min}] = \frac{392.4242 [\text{mbar}] \times 138.86 [\text{ml/min}] \times \frac{1000 [\text{mbar}]}{(2000 + 392.4242) [\text{mbar}]}}{8.314 \times 10^4 \left[ \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] \times 473.15 [\text{K}]}$$

$$\begin{aligned} Q_{MO} [\text{mol/min}] &= 0.000417 \text{ mol/min} \\ &= 0.0776 \text{ gram/min} \\ &= 2.3280 \text{ gram/30 min} \end{aligned}$$

Lampiran E. Data Hasil Sintesis pada T = 700°C.

Q CH<sub>4</sub> = 53.39 ml/min  
 Q N<sub>2</sub> = 68.03 ml/min  
 P = 1 atm  
 T = 300 K  
 R = 0.082057 atm m<sup>3</sup>/kmol.K

Tabel E.1. Perhitungan konversi metana pada T = 700°C

Waktu (menit)	Waktu (jam)	Volume bubble (ml)	Output			Peak Area				Komposisi gas (y, %)				Out molar flow rate (mol/h)				Konversi CH <sub>4</sub> (%)	
			Waktu bubble (detik)	flow total (ml/min)	flow non carier gas (ml/min)	mol/hr	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO		CO <sub>2</sub>
0	0	50																	
5	0.083333	10	5.21	115.1631	47.12992	0.114623	582118	206984		0.737697	0.262303	0	0	0.084557	0.030066	0	0		37.23129
10	0.166667	10	5.15	116.5049	48.47162	0.117886	600560	202060		0.748249	0.251751	0	0	0.088208	0.029678	0	0		34.52091
15	0.25	10	5.25	114.2857	46.25248	0.112489	601087	194787		0.755254	0.244746	0	0	0.084958	0.027531	0	0		36.93379
20	0.333333	10	5.21	115.1631	47.12992	0.114623	596911	199547		0.749457	0.250543	0	0	0.085905	0.028718	0	0		36.23065
25	0.416667	10	5.19	115.6069	47.57371	0.115702	592828	200267		0.747487	0.252513	0	0	0.086486	0.029216	0	0		35.7994
30	0.5	10	5.2	115.3846	47.35138	0.115161	574495	198441		0.743263	0.256737	0	0	0.085595	0.029566	0	0		36.46046
Rata-rata																			36.19608

(lanjutan)

**Tabel E.2.** Neraca Massa Karbon Pada T = 700°C

NERACA MASSA CARBON				Carbon teoritis [CH <sub>4</sub> ]	0.2680	gram
laju masuk (gram/hr)	laju keluar (gram/hr)	Akumulasi masuk	Akumulasi keluar	Carbon hasil	0.0034	gram
				Carbon Loss (%)	98.73	%
1.616542095	1.014682604	0.067355921	0.042278442			
1.616542095	1.058497039	0.134711841	0.086382485			
1.616542095	1.019491785	0.134711841	0.086582868			
1.616542095	1.030858446	0.134711841	0.08543126			
1.616542095	1.037829789	0.134711841	0.086195343			
1.616542095	1.027143343	0.134711841	0.086040547			
Akumulasi		0.740915127	0.472910945			
Selisih		0.268004182				



Lampiran F. Data Hasil Sintesis pada T = 800°C.

Q CH<sub>4</sub> = 53.39 ml/min  
 Q N<sub>2</sub> = 68.03 ml/min  
 P = 1 atm  
 T = 300 K  
 R = 0.082057 atm m<sup>3</sup>/kmol.K

Tabel F.1. Perhitungan konversi metana pada T = 800°C

Waktu (menit)	Waktu (jam)	Volume bubble (ml)	Output			Peak Area				Komposisi gas (y, %)				Out molar flow rate (mol/h)				Konversi CH <sub>4</sub> (%)	
			Waktu bubble (detik)	flow total (ml/min)	flow non carier gas (ml/min)	mol/hr	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO		CO <sub>2</sub>
0	0	50																	
5	0.083333	10	5.21	115.1631	45.41302	0.110447	527516	280944		0.652495	0.347505	0	0	0.072066	0.038381	0	0		46.50341
10	0.166667	10	5.17	116.0542	46.30403	0.112614	576301	298701		0.658628	0.341372	0	0	0.074171	0.038443	0	0		44.94107
15	0.25	10	5.11	117.4168	47.6667	0.115928	518628	272007		0.655964	0.344036	0	0	0.076045	0.039884	0	0		43.55004
20	0.333333	10	5.1	117.6471	47.89693	0.116488	548279	269836		0.670174	0.329826	0	0	0.078067	0.038421	0	0		42.04865
25	0.416667	10	5.13	116.9591	47.20894	0.114815	533390	265138		0.667967	0.332033	0	0	0.076693	0.038122	0	0		43.06916
30	0.5	10	5.13	116.9591	47.20894	0.114815	535871	242612		0.688353	0.311647	0	0	0.079033	0.035782	0	0		41.33164
Rata-rata																			43.5740

(lanjutan)

**Tabel F.2.** Neraca Massa Karbon Pada T = 800°C

NERACA MASSA CARBON				Carbon teoritis [CH <sub>4</sub> ]	0.3244	gram
laju masuk (gram/hr)	laju keluar (gram/hr)	Akumulasi masuk	Akumulasi keluar	Carbon hasil	0.0104	gram
				Carbon Loss (%)	96.79	%
1.616542095	0.864794917	0.067355921	0.036033122			
1.616542095	0.890050752	0.134711841	0.07311857			
1.616542095	0.912537402	0.134711841	0.07510784			
1.616542095	0.936807997	0.134711841	0.077056058			
1.616542095	0.920310937	0.134711841	0.077379956			
1.616542095	0.948398775	0.134711841	0.077862905			
Akumulasi		0.740915127	0.416558449			
Selisih		0.324356678				

Lampiran G. Data hasil Sintesis pada T = 900°C.

Q CH<sub>4</sub> = 53.39 ml/min  
 Q N<sub>2</sub> = 68.03 ml/min  
 P = 1 atm  
 T = 300 K  
 R = 0.082057 atm m<sup>3</sup>/kmol.K

Tabel G.1. Perhitungan konversi metana pada T = 900°C

Waktu (menit)	Waktu (jam)	Volume bubble (ml)	Waktu bubble (detik)	Output			Peak Area				Komposisi gas (y, %)				Out molar flow rate (mol/h)				Konversi CH <sub>4</sub> (%)	
				flow total (ml/min)	flow non carier gas (ml/min)	mol/hr	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>		
0	0	50																		
5	0.083333	10	5.2	115.3846	45.79517	0.111377	448431	308062		0.592776	0.407224	0	0	0.066021	0.045355	0	0			50.99064
10	0.166667	10	5.18	115.8301	46.24067	0.11246	491762	289311		0.629598	0.370402	0	0	0.070805	0.041655	0	0			47.43991
15	0.25	10	5.26	114.0684	44.47899	0.108176	514111	291623		0.638065	0.361935	0	0	0.069023	0.039152	0	0			48.7624
20	0.333333	10	5.25	114.2857	44.69627	0.108704	534689	293910		0.645293	0.354707	0	0	0.070146	0.038558	0	0			47.9289
25	0.416667	10	5.15	116.5049	46.91541	0.114101	512869	287283		0.640964	0.359036	0	0	0.073135	0.040966	0	0			45.71022
30	0.5	10	5.14	116.7315	47.14207	0.114652	530637	284612		0.650889	0.349111	0	0	0.074626	0.040026	0	0			44.60322
Rata-rata																				47.57255

(lanjutan)

**Tabel G.2.** Neraca Massa Karbon Pada T = 900°C

NERACA MASSA CARBON				Carbon teoritis [CH <sub>4</sub> ]	0.3545	gram
laju masuk (gram/hr)	laju keluar (gram/hr)	Akumulasi masuk	Akumulasi keluar	Carbon hasil	0.0120	gram
				Carbon Loss (%)	96.61	%
1.616542095	0.79225686	0.067355921	0.033010703			
1.616542095	0.84965591	0.134711841	0.068413032			
1.616542095	0.828277371	0.134711841	0.069913887			
1.616542095	0.841751181	0.134711841	0.069584523			
1.616542095	0.877617108	0.134711841	0.071640345			
1.616542095	0.895512273	0.134711841	0.073880391			
Akumulasi		0.740915127	0.386442881			
Selisih		0.354472246				

## Lampiran H. Kestimbangan Termodinamika

Tabel H.1. Konstanta pada reaksi dekomposisi metana

Reaksi	CH <sub>4</sub> → C + 2H <sub>2</sub>						To=	298.15 K
C <sub>p</sub>	C <sub>p</sub> = A+BT+CT <sup>2</sup> +DT <sup>2</sup>						R =	1.987 cal/mol K
Species	Vi	A	B	C	D	Ho	Go	
CH <sub>4</sub>	-1	5.43	0.0115	0	0	-17798.8	-12059.329	
C	1	2.673	0.002617	0	-116900	0	0	
H <sub>2</sub>	2	6.62	0.00081	0	0	0	0	
Total		10.483	-0.00726	0	-116900	17798.8	12059.329	
		ΔA	ΔB	ΔC	ΔD	ΔHo	ΔGo	

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_o^{\circ} + R \int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} dT$$

$$\int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} dT = (\Delta A)T_o(\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2}T_o^2(\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3}T_o^3(\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_o} \left( \frac{\tau - 1}{\tau} \right)$$

$$\tau = T/T_o$$

$$\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{\Delta G_o^{\circ} - \Delta H_o^{\circ}}{RT_o} + \frac{\Delta H_o^{\circ}}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} dT - \int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} \frac{dT}{T}$$

$$\int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[ \Delta B T_o + \left( \Delta C T_o^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_o^2} \right) \left( \frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}$$

Keterangan :

ΔH<sup>o</sup> = entalpi perubahan standar pada reaksi , Joule

C<sub>p</sub><sup>o</sup> = kapasitas panas pada tekanan constant saat keadaan standar, J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

τ = rasio temperature (T/T<sub>o</sub>)

ΔG<sup>o</sup> = energi gibbs standar pada reaksi, J mol<sup>-1</sup>

R = konstanta gas; 8,314 , J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

K = konstanta kesetimbangan reaksi

T<sub>o</sub> = Temperatur referensi, K

A,B,C,D = parameter pada persamaan kapasitas panas

Tabel H.2. Perhitungan konversi secara termodinamik

T (°C)	T (K)	t	int 1	$\Delta H$	int 2	$\Delta G/RT$	K	Xe
100	373.15	1.251551	524.5824	18841.15	1.569737094	14.1534	7.13276E-07	7.13275E-07
200	473.15	1.586953	1199.337	20181.88	3.173748465	8.604823	0.00018322	0.000183186
300	573.15	1.922355	1824.566	21424.21	4.374248002	4.749802	0.00865341	0.008579171
400	673.15	2.257756	2389.973	22547.68	5.284893593	1.884451	0.151912373	0.13187841
500	773.15	2.593158	2890.588	23542.4	5.979330521	-0.34285	1.408951839	0.584881697
600	873.15	2.928559	3323.717	24403.03	6.507007852	-2.12956	8.411187401	0.893743482
700	973.15	3.263961	3687.776	25126.41	6.902441821	-3.59626	36.46151477	0.973305938
800	1073.15	3.599363	3981.768	25710.57	7.190572925	-4.82129	124.1252658	0.992008009
900	1173.15	3.934764	4205.039	26154.21	7.389963619	-5.85814	350.0738306	0.997151596
1000	1273.15	4.270166	4357.138	26456.43	7.514781344	-6.74477	849.6021717	0.998824362

