

LAPORAN

**KARAKTERISASI *CARBON NANOSPHERES* (CNSs)
DARI MINYAK GORENG DENGAN KATALIS FERROCENE
DI PERMUKAAN KARBON AKTIF**



Disusun Oleh:
Hans Kristianto, S.T., M.T.
Cahyadi Dwi Putra, S.T.
Dr. Arenst Andreas Arie, S.T., S.Si., M.Sc.

**Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat
Universitas Katolik Parahyangan
2015**

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
LAPORAN	i
DAFTAR ISI	ii
INTISARI.....	iv
BAB 1	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Komoditi yang diteliti	1
1.2. Identifikasi masalah.....	2
1.3. Tujuan Penelitian	2
1.4. Target Luaran.....	2
BAB 2	3
2.1. Carbon Nanospheres (CNSs).....	3
2.2. Karbon aktif dan komposit karbon nano dengan support karbon aktif	6
2.3. Studi yang telah dilakukan.....	7
2.4. Ferrocene dalam sintesis CNSs.....	9
BAB 3	10
3.1. Rancangan penelitian	10
3.2. Alat dan bahan	10
3.3. Prosedur percobaan	11
3.3.1. Sintesa CNSs dengan katalis besi ferrocene	11
3.3.2. Uji kinerja adsorpsi dengan metilen biru	12
3.3.3. Pembuatan sel untuk anoda baterai litium	13
3.4. Metode Analisa	13
BAB 4	15
BAB 5	16
5.2. Karakterisasi TEM	17
5.3. Karakterisasi EDS	18
5.4. Karakterisasi XRD	19
5.5. Karakterisasi BET	19

5.6.	Karakterisasi Raman.....	22
5.7.	Karakterisasi XPS	23
5.8.	Uji adsorpsi metilen biru	25
5.9.	Uji performansi sebagai anoda baterai litium dengan CV	26
BAB 6	27
6.1.	Kesimpulan.....	27
6.2.	Saran.....	27
DAFTAR PUSTAKA	28

INTISARI

Carbon nanospheres (CNSs) merupakan salah satu golongan nano karbon yang terbentuk sebagai produk samping dalam pembuatan *carbon nanotubes* (CNTs). CNSs memiliki ukuran antara 50 nm sampai 1 μm , dapat berupa bola kosong atau berisi. CNSs memiliki ikatan yang menggantung (*dangling bonds*) yang menyebabkan sifatnya reaktif. Dewasa ini CNSs banyak diteliti untuk dimanfaatkan sebagai *support* katalis, adsorbent, atau pun elektroda baterai dan superkapasitor.

Pada penelitian ini, dilakukan sintesis CNSs dengan menggunakan *support* karbon aktif. Katalis yang digunakan adalah katalis besi yang berasal dari ferrocene, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Sementara itu minyak goreng digunakan sebagai sumber karbon pembentuk CNSs. Campuran minyak goreng, katalis, dan karbon aktif kemudian dikarbonisasi dengan menggunakan *electrical furnace* pada 700°C selama 1 jam dengan atmosfer nitrogen. Dalam percobaan ini divariasikan konsentrasi awal katalis 2,5, 5, 7,5 dan 10g katalis/100 ml minyak goreng, dengan rasio karbon aktif terhadap minyak goreng 1:3 (b/b). Karakterisasi produk menggunakan *x-ray diffraction* (XRD), analisa luas permukaan BET, Raman spektroskopi, *energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDS), dan *xray photoelectron spectroscopy* (XPS). Morfologi permukaan karbon aktif diamati dengan *scanning electron microscope* (SEM) dan *transmission electron microscopy* (TEM).

Hasil analisa SEM dan TEM menunjukkan bahwa dari sintesis yang dilakukan, terbentuk CNSs, yang tersusun atas C(002) dan C(100). Dapat diamati pula semakin besar katalis yang digunakan, semakin banyak CNSs yang terbentuk. Seiring peningkatan jumlah katalis, peningkatan kandungan besi dan oksigen di dalam sampel juga teramati dengan pengukuran EDS, akan tetapi berdasarkan analisa XPS, tidak ada perubahan komposisi gugus fungsi di permukaan karbon aktif. Penurunan luas permukaan karbon aktif teramati pada setiap sampel dengan penurunan maksimum 50%. Hal ini yang mengakibatkan penurunan kapasitas adsorpsi saat digunakan sebagai adsorbent. Saat sampel 2,5g/100mL diuji dengan *cyclic voltammetry* sebagai anoda baterai litium, performansinya stabil.

Kata kunci: karbon aktif, katalis besi, minyak goreng, CNSs

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Sejak penemuan fullerene oleh Curl, Kotto, dan Smalley (1985), dan *carbon nanotubes* (CNTs) oleh Iijima (1991), riset dalam bidang nano karbon berkembang sangat pesat. Selain CNTs, terdapat beberapa struktur nano karbon yang menjadi perhatian para peneliti, seperti *carbon nanofibers* (CNFs), graphene layer, dan akhir-akhir ini carbon nanospheres (CNSs). CNSs merupakan struktur karbon nano dengan ukuran antara 50nm-1 μ m, pada umumnya dijumpai sebagai produk samping dalam pembuatan CNTs (Nieto-Marquez, Romero et al., 2010). CNSs berpotensi untuk digunakan dalam berbagai aplikasi, seperti adsorpsi, *support* katalis, kapasitor, atau pun elektroda baterai lithium.

Penelitian yang berkenaan pembuatan komposit nano karbon dengan support karbon aktif masih relatif jarang dilakukan, sementara pembuatan komposit CNSs di permukaan karbon aktif belum pernah dilakukan sebelumnya. Penelitian ini merupakan penelitian lanjutan. Pada penelitian sebelumnya CNSs telah berhasil disintesa di permukaan *support* karbon aktif dengan katalis besi dari $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dengan metode deposisi katalis impregnasi (Arie, Kristianto et al., 2014) dan deposisi kopresipitasi urea (Kristianto, Arie et al., 2014).

1.2. Komoditi yang diteliti

CNSs dibuat dengan menggunakan *precursor* yang berasal dari biomassa, yaitu minyak goreng. Pembuatan nano karbon dari bahan baku biomassa telah dilakukan oleh beberapa peneliti (Afre, Soga et al., 2006; Suriani, Azira et al., 2009; Tripathi, Sharon et al., 2012; Datta, Dutta et al., 2013), akan tetapi masih lebih jarang dibandingkan dengan bahan baku karbon yang lebih sederhana, seperti benzena, toluene, asetilen, dan sebagainya. Sementara itu pembuatan CNSs dengan *support* karbon aktif baru pertama kali ini dilakukan. Metode sintesis CNSs yang digunakan merupakan metode pirolisis sederhana, di mana

precursor tidak diumpangkan secara kontinu, melainkan secara batch, yaitu pada awal sebelum pirolisis.

1.2. Identifikasi masalah

- 1.1.1. Bagaimanakah karakteristik CNSs yang diperoleh dari *precursor* minyak goreng dengan katalis besi ferrocene di permukaan karbon aktif?
- 1.1.2. Bagaimanakah pengaruh konsentrasi awal katalis besi terhadap produk CNSs yang diperoleh?

1.3. Tujuan Penelitian

- 1.1.3. Mempelajari karakteristik CNSs yang diperoleh dari *precursor* minyak goreng dengan katalis besi ferrocene di permukaan karbon aktif.
- 1.1.4. Mempelajari pengaruh konsentrasi awal katalis besi terhadap produk CNSs yang diperoleh.

1.4. Target Luaran

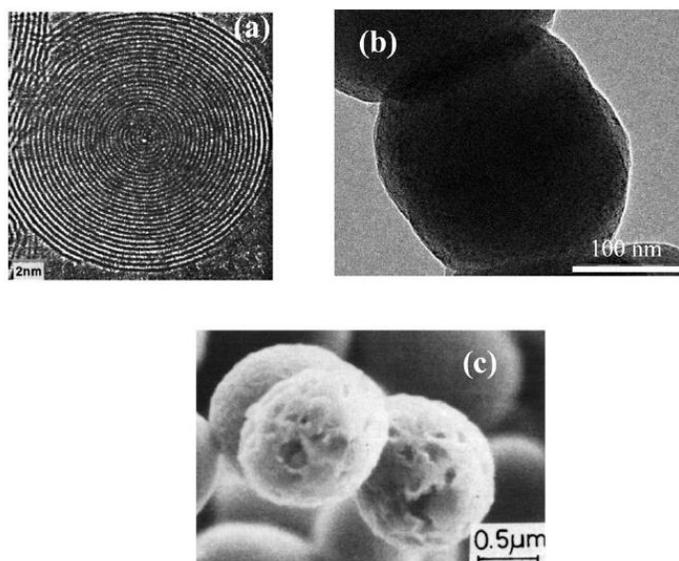
Penelitian yang dilakukan diharapkan dapat diseminarkan dalam seminar nasional atau dipublikasikan di jurnal nasional.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

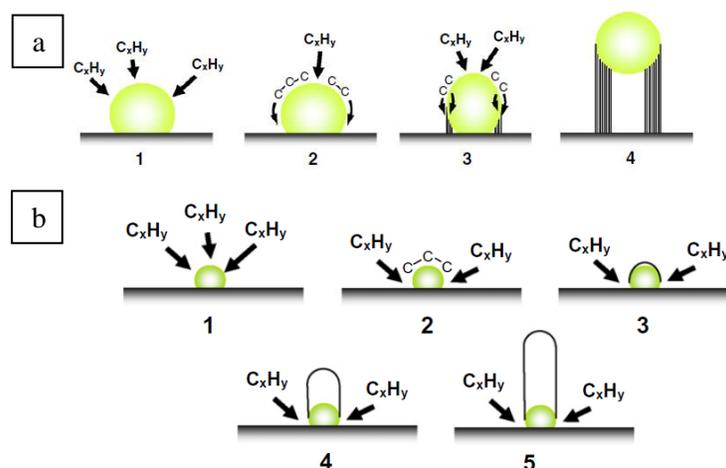
2.1. Carbon Nanospheres (CNSs)

CNSs merupakan produk samping dalam pembuatan CNTs. Susunan atom-atom karbon yang berbentuk pentagonal dan heksagonal, selain dapat menyusun bentukan seperti CNTs dan CNFs, juga dapat membentuk CNSs (Nieto-Marquez, Romero et al., 2010). Berdasarkan ukurannya, struktur yang menyerupai bola ini dapat dibedakan menjadi C_n dan *graphitic carbon onion* dengan diameter antara 2-20nm, bola (spheres) nano karbon dengan struktur *graphitic* yang lebih rendah diameter antara 50nm-1 μ m, dan *carbon beads* dengan diameter di atas 1 μ m, disajikan pada gambar 2.1 (Serp, Feurer et al., 2001). Struktur CNSs menjadi unik dikarenakan bentukan sphere yang tidak tertutup sempurna sehingga banyak terdapat ikatan yang menggantung (*dangling bonds*) (Nieto-Marquez, Romero et al., 2010). Hal ini memberikan aktivitas kimia yang tinggi, sehingga CNSs dapat digunakan untuk berbagai aplikasi, seperti *support* katalis (Nieto-Marquez, Toledano et al., 2010), adsorbent dalam pengolahan air limbah (Das and Saha, 2012), kapasitor elektrokimia (Yuan, Chen et al., 2008), dan anoda dalam baterai natrium (Pol, Lee et al., 2014).



Gambar 2.1. Foto SEM dari (a) *carbon onion*, (b) bola karbon, (c) *carbon beads* (Nieto-Marquez, Romero et al., 2010)

Pada umumnya, sintesis karbon nanomaterial menggunakan metode *chemical vapour deposition* (CVD) (Serp, Feurer et al., 2001; Nieto-Márquez, Espartero et al., 2009), pirolisis (Wang, Hu et al., 2001; Mahanandia, Vishwakarma et al., 2008), dengan *precursor* yang digunakan dapat berupa gas seperti metana (Pastorkova, Lazistan et al., 2010), etilen (Park and Keane, 2004), atau pun cair seperti toluene, benzene, heksana, minyak alam (Datta, Dutta et al., 2013), atau pun fraksi berat hidrokarbon seperti *mineral oil* (Mopoung, 2011), *asphalt* (Xu, Zhang et al., 2007; Kidena, Kamiyama et al., 2008). Sementara itu katalis yang digunakan bervariasi antara *metallocene*, biasanya besi (II), cobalt, dan nickel (Mahanandia, Vishwakarma et al., 2008), atau pun dalam bentuk garam lain (Deshmukh, Mhlanga et al., 2010) dengan beberapa metode deposisi katalis seperti impregnasi (Chen, Timpe et al., 2008), ko-presipitasi (Maksimova, Krivoruchko et al., 2000), atau pun dicampur langsung dengan *precursor*, bergantung dari jenis pengkontakan antara precursor karbon dan support-katalis. Mekanisme pertumbuhan karbon nano dengan bantuan katalis disajikan pada gambar 2.2. Secara umum, metode pertumbuhan digolongkan menjadi dua, yaitu *base growth* dan *tip growth*. Secara umum pada kedua metode *precursor* karbon yang digunakan terdekomposisi pada temperatur tinggi di permukaan katalis. Dekomposisi ini menghasilkan karbon yang menjadi *building block* dalam penyusunan struktur karbon nano. Pada mekanisme *tip growth*, produk karbon nano dapat tumbuh dan mengangkat katalis ke atas. Hal ini terjadi pada saat interaksi antara katalis dan support yang lemah, sehingga dapat diangkat oleh pertumbuhan karbon, dan seringkali katalis terselimuti oleh karbon pada ujung produk karbon nano. (Wang, Hu et al., 2001). Sementara interaksi yang kuat antara katalis dan support menyebabkan kegagalan pengangkatan katalis, sehingga tumbuh berdasarkan mekanisme *base growth*. Menurut Gohiera, et al (2008), selain interaksi katalis dan support, mekanisme pertumbuhan juga dipengaruhi oleh ukuran katalis di permukaan support. Pada ukuran katalis $<5\text{nm}$, maka cenderung mengikuti mekanisme *base growth*, sementara ukuran katalis $>5\text{nm}$ cenderung mengikuti mekanisme *tip growth*.

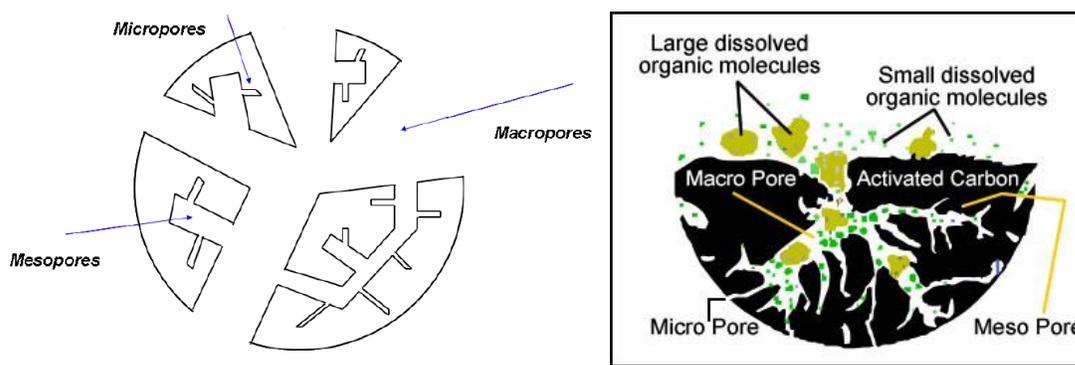


Gambar 2.2. Mekanisme pertumbuhan (a). *tip growth* (b). *base growth* (Gohiera, Ewelsa et al., 2008)

Pengamatan karakteristik dari CNSs dapat dilakukan dengan beberapa metode, yaitu SEM dan TEM untuk melihat morfologi dan diameternya, kemudian XRD dan Raman Spectroscopy untuk melihat derajat grafitisasinya (Nieto-Marquez, Romero et al., 2010). Pada umumnya CNSs yang diperoleh tidak berupa *sphere* tunggal, akan tetapi berupa konglomerasi, dari *sphere* tunggal. Menurut Niet-Marquez, et al (2010) hal ini diakibatkan dari struktur CNSs yang memiliki pinggiran yang reaktif, sehingga cenderung membentuk gabungan dari beberapa *spheres*. Sementara itu, CNSs memiliki derajat grafitisasi yang rendah, dengan urutan sebagai berikut: karbon aktif < CNSs < CNFs/CNTs < grafit (Nieto-Marquez, Romero et al., 2010). Pada spektra XRD, CNSs pada umumnya akan menunjukkan puncak 2θ pada sekitar 26° dan 43° . Puncak 26° menunjukkan struktur C (002) berupa lembaran-lembaran graphene yang saling menumpuk (Lazo-Cannata, Nieto-Márquez et al., 2011), dan 43° menunjukkan struktur C (100) yaitu karbon sp^2 yang saling berikatan membentuk segi enam (Han, Jung et al., 2014). Raman *spectroscopy* digunakan sebagai analisa yang sensitif terhadap karakteristik morfologi dari materi karbon. Spektra Raman yang umumnya diamati adalah puncak D (*D band*) pada sekitar 1350cm^{-1} , dan puncak G (*G band*) pada 1580cm^{-1} (Hodkiewicz, 2010; Nieto-Marquez, Romero et al., 2010). Rasio antara intensitas *D band* terhadap *G band* (I_D/I_G) dijadikan tolok ukur mengenai karakter produk yang diperoleh. Pada umumnya CNSs memiliki rasio dengan kisaran 0,86 sampai 1,2 (Wang, Su et al., 2008; Yuan, Chen et al., 2008; Zhao, Wang et al., 2014).

2.2. Karbon aktif dan komposit karbon nano dengan support karbon aktif

Karbon aktif merupakan senyawa karbon amorf yang memiliki porositas serta luas area interpartikulat yang tinggi (Bansal and Goyal, 2005). Karbon aktif berbeda dengan elemen karbon biasa, yaitu adanya atom-atom lain, selain karbon, yang terdapat di dalam dan luar permukaan (Mattson and Mark, 1971). Karbon aktif memiliki pori-pori, yang berdasarkan ukurannya dibedakan menjadi *micropore* ($<20 \text{ \AA}$), *mesopore* ($20\text{-}500 \text{ \AA}$), dan *macropore* ($>500 \text{ \AA}$) (Bansal and Goyal, 2005). Dalam adsorpsi, *macropore* merupakan jalan masuk dari fluida ke karbon aktif, *mesopore* sebagai tempat terjadinya adsorpsi dan transportasi fluida di dalam karbon aktif, sementara di dalam *micropore* terjadi adsorpsi adsorbat. Luas permukaan dari karbon aktif, sebesar 95% merupakan luas dari *micropore*, 5% dari *mesopore*, sementara *macropore* cenderung tidak berkontribusi penting dalam memberikan luas permukaan karbon aktif. Ilustrasi struktur pori-pori dalam karbon aktif disajikan pada gambar 2.3.



Gambar 2.3. Ilustrasi pori-pori dalam karbon aktif (Azargohar, 2009)

(<http://www.sushrutchemicals.com/activatedCarbon.html>)

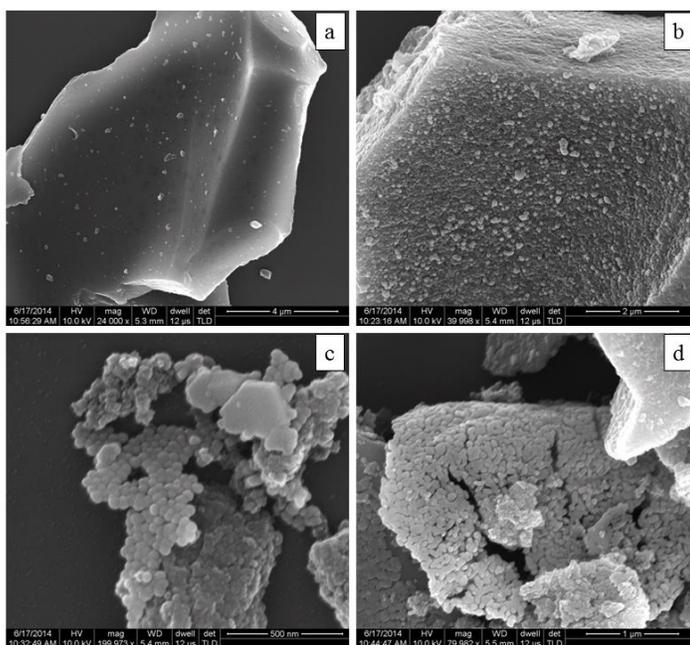
Komposit antara karbon nano dengan support karbon aktif masih relatif jarang dilakukan. Penelitian yang dilakukan oleh grup Schlogl mengenai komposit *carbon nanofibers* (CNFs) dengan karbon aktif. CNFs ditumbuhkan di permukaan karbon aktif dengan katalis besi yang dideposisikan dengan metode impregnasi, *precursor* berupa etilen dengan reaksi pada 700°C selama 2 jam menggunakan CVD (Chen, Su et al., 2006). Pada penelitian lain, Chen, et al. (2007) memvariasikan waktu kontak, dan temperatur pirolisis. Hasil yang diperoleh didapat penurunan luas permukaan *support* karbon aktif yang diakibatkan oleh

pertumbuhan CNFs. Penurunan terbesar mencapai 95% dari luas awal karbon aktif $1100\text{m}^2/\text{g}$ (Chen, Su et al., 2007). Karbon aktif dari biomassa juga dapat digunakan sebagai *support* tanpa melalui tahap impregnasi katalis. Hal ini dimungkinkan karena adanya kandungan abu dalam biomassa yang berfungsi sebagai katalis pertumbuhan CNFs (Chen, Timpe et al., 2008). Riset lain yang menumbuhkan CNFs di permukaan karbon aktif juga berhasil dilakukan oleh Mamun, et al (2013) dengan menggunakan nikel sebagai katalis, dan asetilen sebagai *precursor* karbon (Mamun, Ahmed et al., 2013). Beberapa penelitian lain terkait komposit karbon nanotube CNTs di karbon aktif telah dilakukan (Li, Li et al., 2010; Atieh, 2011; Mopoung, 2011; Zheng, Qian et al., 2012; Markoulidis, Lei et al., 2014). Secara umum komposit karbon nano dan karbon aktif dapat digunakan untuk *support* katalis, adsorbent, atau pun elektroda superkapasitor dan baterai. Komposit karbon aktif/CNTs memberikan peningkatan kapasitansi saat digunakan pada elektroda superkapasitor (Li, Li et al., 2010; Zheng, Qian et al., 2012; Markoulidis, Lei et al., 2014). Keberadaan CNTs di permukaan karbon aktif meningkatkan kapasitas adsorpsi limbah logam berat Cr(VI) (Atieh, 2011).

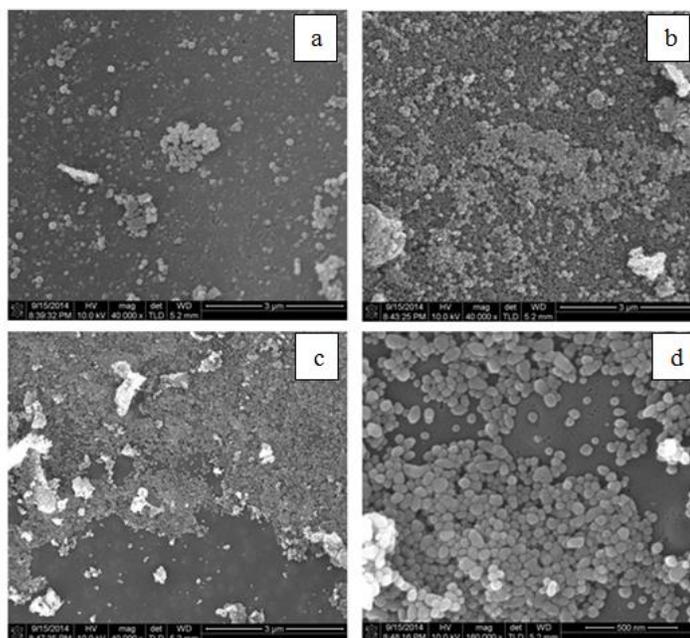
2.3. Studi yang telah dilakukan

Sebelumnya telah dilakukan penelitian mengenai variasi konsentrasi dan metode deposisi katalis di permukaan karbon aktif untuk sintesis CNSs. Deposisi katalis $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dengan metode impregnasi telah berhasil digunakan untuk mensintesis CNSs. Dapat dilihat pada gambar 2.4, seiring peningkatan jumlah katalis, dari 5, 7,5 dan 10%b/b, CNSs yang diperoleh semakin banyak. Akan tetapi belum homogen di seluruh permukaan karbon aktif.

Metode lain yang pernah digunakan adalah deposisi katalis dengan menggunakan metode kopresipitasi urea, dengan rasio besi:urea 1:3. Pada penelitian ini, divariasikan konsentrasi awal katalis, yaitu sebesar 10, 20, dan 30%b/b terhadap karbon aktif. Dari hasil analisa SEM pada gambar 2.5, dapat dilihat bahwa peningkatan katalis memberikan peningkatan CNSs yang terdeposisi di permukaan karbon aktif. Dari hasil XRD (tidak ditampilkan di sini), diketahui bahwa terbentuk C(100) yang dilihat pada puncak 2θ (43°). Hal ini menunjukkan terbentuknya konfigurasi C sp^2 yang umum ditemukan dalam CNSs (Han, Jung et al., 2014).



Gambar 2.4. Analisa SEM (a). karbon aktif standard (24.000×), (b) katalis 5% b/b (40.000×), (c) katalis 7,5% (200.000×), (d) katalis 10% (80.000×)



Gambar 2.5. Analisa SEM pada konsentrasi katalis (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% (40.000×) dan (d) 30% pada perbesaran 160.000×

2.4. Ferrocene dalam sintesis CNSs

Sintesis CNSs dengan menggunakan ferrocene sebagai katalis telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Zou, et al (2004) melakukan sintesis CNSs dengan menggunakan ferrocene sebagai katalis dan sumber karbon. CNSs berlubang (*hollow*) berhasil disintesa dengan menggunakan ferrocene pada temperatur pirolisis 700°C selama 1 jam dalam autoklaf beratmosfer nitrogen (Zou, Yu et al., 2004). CNSs yang disintesa memiliki diameter 50-150nm, dengan tebal dinding 15nm. Jin, et al. (2005) melakukan sintesis dengan berbagai sumber hidrokarbon seperti stirena, toluena, benzena, heksana, sikloheksana, dan etena. Sintesis dilakukan dengan metode CVD pada temperatur antara 900-1200°C (Jin, Gao et al., 2005). Pada konsentrasi katalis 0,5% berat diperoleh produk utama berupa CNSs dan teramati sejumlah CNTs, sementara pada konsentrasi 3,5% diperoleh produk utama berupa CNTs. Selain konsentrasi katalis, jumlah umpan yang dimasukkan ke dalam reaktor juga menentukan produk yang diperoleh. Pada penelitian Shaijumon dan Ramaprabhu (2004), pada jumlah sumber karbon yang terlalu sedikit atau banyak, produk yang diperoleh berupa CNSs atau pun CNTs dengan panjang yang relatif pendek, atau pun karbon amorf. Kondisi penelitian yang digunakan berupa reaktor kuarsa dengan dua zona pemanasan. Umpan asetilena dimasukkan secara kontinu bersamaan dengan gas argon, temperatur reaksi 1050°C, dengan katalis ferrocene (Shaijumon and Ramaprabhu, 2005).

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1. Rancangan penelitian

Penelitian yang dilakukan bertujuan untuk menentukan kondisi operasi pembuatan CNSs dengan *support* karbon aktif. *Support* yang digunakan berupa karbon aktif komersil (Merck 102186), dengan menggunakan katalis ferrocene, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (Sigma Aldrich- p.a.), dan minyak goreng komersil (*cooking palm oil*) sebagai sumber karbon.

Secara umum langkah kerja penelitian ini dibagi menjadi dua, yaitu deposisi katalis, dan sintesa CNSs. Sintesa CNSs dilakukan dengan mencampurkan minyak goreng, karbon aktif dan ferrocene, lalu dipirolisis pada temperatur 700°C selama 1 jam dalam atmosfer nitrogen, dengan laju alir nitrogen 1L/min. Skema *furnace* yang digunakan disajikan pada gambar 3.1. Sampel kemudian dibiarkan dingin dalam atmosfer nitrogen, sebelum dikeluarkan. Produk kering disimpan di dalam desikator. Percobaan dilakukan dengan memvariasikan rasio katalis, yaitu 2,5, 5, 7,5 dan 10g katalis/ 100 ml minyak goreng, dengan rasio karbon aktif terhadap minyak goreng, 1:3 (b/b). Produk yang diperoleh diuji dengan menggunakan uji BET, XRD, SEM, EDS, TEM, dan Raman.

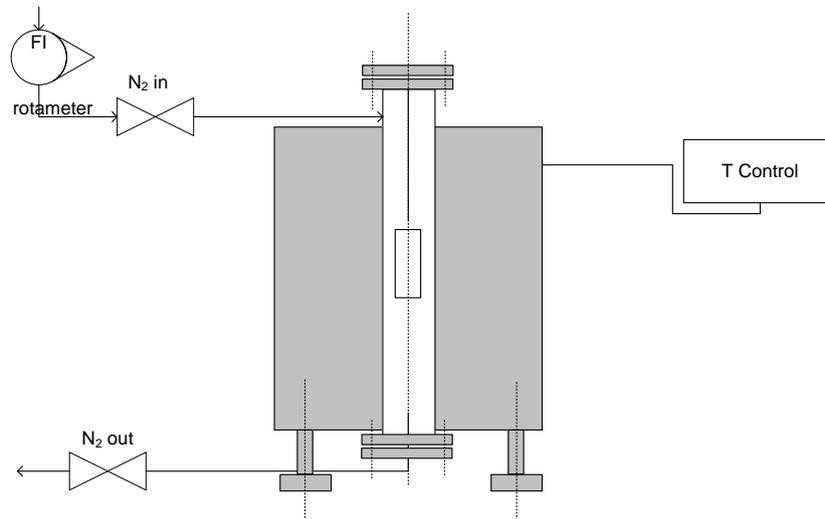
3.2. Alat dan bahan

Alat yang digunakan sebagai berikut :

1. *Furnace*
2. *Flowmeter*
3. Oven
4. Desikator
5. *stopwatch*
6. neraca digital
7. Ayakan *mesh*
8. Cawan dan penjepit krus
9. Cawan penguapan
10. Batang pengaduk
11. Pipet tetes
12. Spatula

Bahan yang digunakan sebagai berikut :

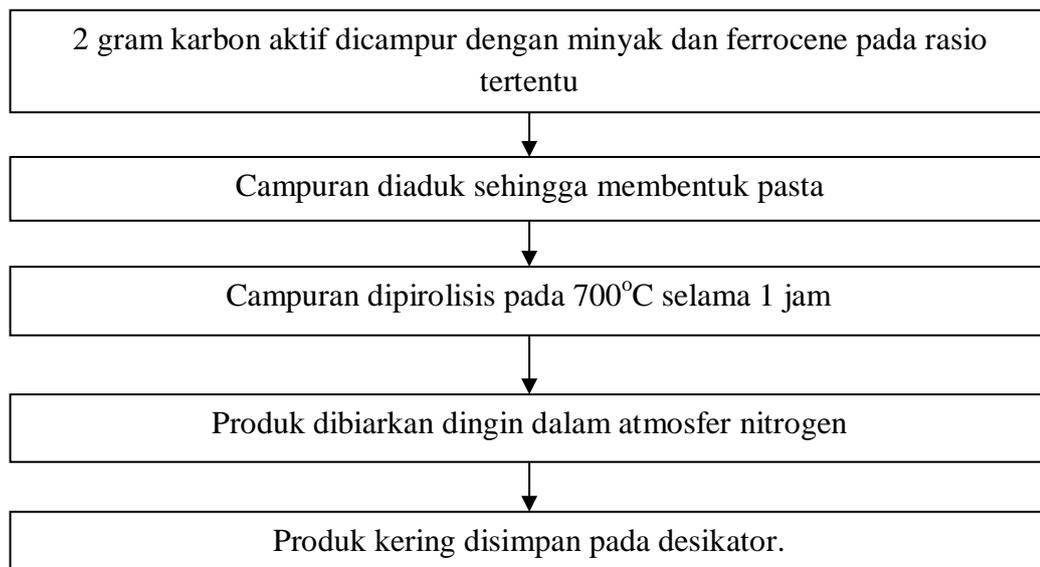
1. Karbon aktif (Merck) p.a.
2. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (s) p.a.
3. Aquades
4. N_2 gas



Gambar 3.1. Skema *furnace* elektrik

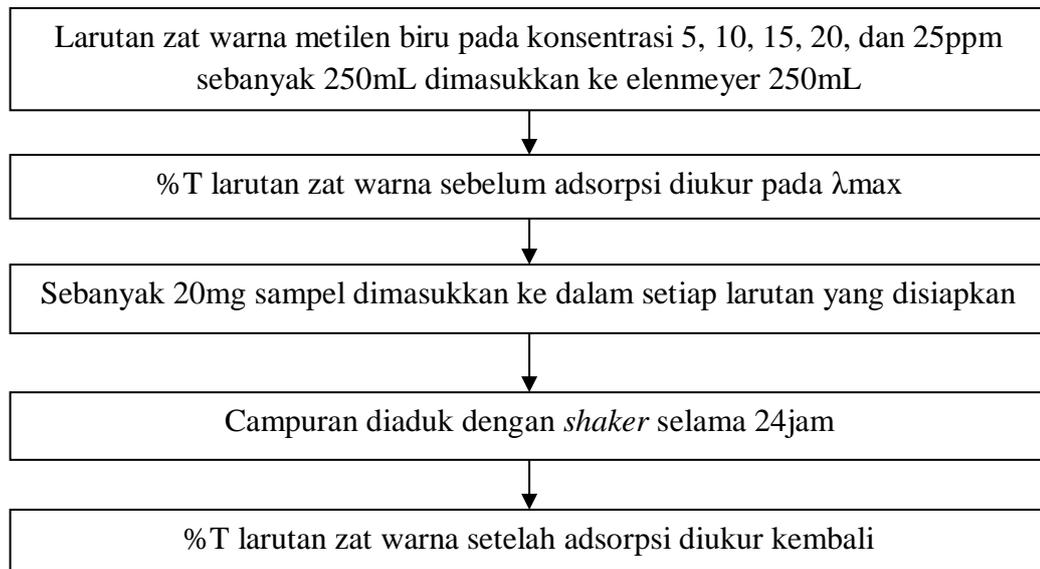
3.3. Prosedur percobaan

3.3.1. Sintesa CNSs dengan katalis besi ferrocene



Gambar 3.2. Cara kerja deposisi katalis besi di permukaan karbon aktif

3.3.2. Uji kinerja adsorpsi dengan metilen biru



Gambar 3.3. Cara kerja adsorpsi metilene biru

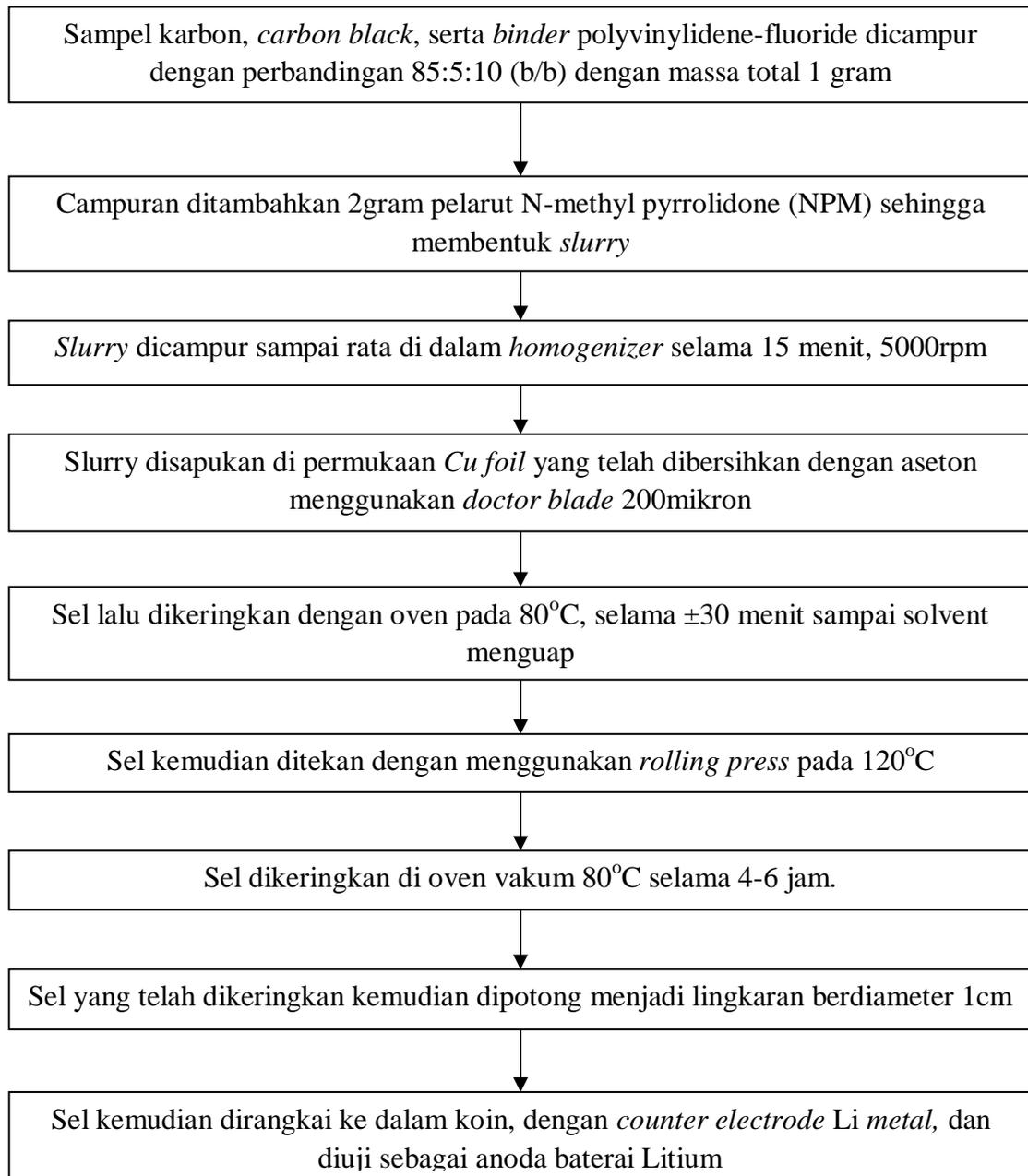
Kinerja adsorpsi dari sampel diuji dengan menggunakan metilen biru pada berbagai konsentrasi. Sampel yang diuji adalah semua sampel, ditambah dengan karbon aktif standard sebagai pembandingan. Hasil pengukuran konsentrasi pada awal dan akhir adsorpsi digunakan untuk menentukan isotermal adsorpsi Langmuir. Analisis isotermal adsorpsi digunakan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi maksimum, dan konstanta-konstanta isotermal adsorpsi. Kapasitas adsorben pada kesetimbangan dihitung dari proses adsorpsi dengan menggunakan persamaan 3.1. Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir disajikan pada persamaan 3.2.

$$q_e = (C_o - C_e) \times \frac{V}{C_{adsorbent}} \quad (3.1.)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_a \cdot Q_m} + \frac{1}{Q_m} \times C_e \quad (3.2.)$$

Di mana q_e adalah kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan, C_o konsentrasi mula-mula, C_e konsentrasi kesetimbangan. Data adsorpsi pada berbagai konsentrasi awal dialurkan dengan grafik mengikuti persamaan 3.2., sehingga nilai kapasitas maksimum adsorpsi (Q_m), dan konstanta Langmuir (K_a) dapat ditentukan.

3.3.3. Pembuatan sel untuk anoda baterai litium



Gambar 3.4. Cara kerja pembuatan sel anoda

3.4. Metode Analisa

Karakterisasi produk yang diperoleh akan dilakukan menggunakan beberapa analisa instrumental, yaitu:

1. Uji luas permukaan dengan metode BET (Micromeritics apparatus NOVA 1000/3200e Quantachrome)
2. Uji kristalinitas dengan metode XRD (Bruker D8 Advance, Cu-K α radiation)

3. Uji SEM (JEOL-JSM 6510LV) dan TEM (FEI Tecnai TEM) untuk mengetahui struktur morfologi karbon aktif
4. Uji XPS (Ulvac-PHI, 5000VersaProbe dalam atmosfer Argon dengan sumber sinar X Al- K α pada 117,4eV) untuk mengetahui gugus fungsi pada permukaan sampel
5. Uji Raman (Renishaw inVia Spectrometer System) untuk mengetahui karakteristik produk
6. Uji *cyclic voltammetry* (CV) (Maccorr Automated Battery Tester) untuk melihat performansi sebagai anoda baterai Litium

Uji BET dan XRD sampel dilakukan di Laboratorium Instrument, Labtek X, Jurusan Teknik Kimia, ITB, uji SEM-EDS dilakukan di Laboratorium SEM, FMIPA, ITB, uji Raman, TEM, dan CV dilakukan di Korea Institute of Science and Technology (KIST), Korea Selatan.

BAB 4
JADWAL PELAKSANAAN

Pelaksanaan penelitian “Karakterisasi *Carbon Nanospheres* (CNSs) dari Minyak Goreng dengan Katalis Besi Ferrocene di Permukaan Karbon Aktif” dibagi menjadi dua tahapan utama, yaitu pembuatan sampel dan karakterisasi dengan analisis instrumental. Jadwal pelaksanaan disajikan dalam Gambar 4.1 dan 4.2.

No.	Kegiatan	Maret				April				Mei				Juni			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	Persiapan alat dan bahan penelitian																
2	Kajian awal sintesis CNSs (1 run)																
3	Karakterisasi sampel																
4	Sintesis CNSs																
5	Karakterisasi sampel																
6	Uji aplikasi CNSs																
7	Penyusunan Laporan																

Gambar 4.1. Jadwal pelaksanaan kegiatan penelitian tahap 1

No.	Kegiatan	Juli				Agustus				September				Oktober			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	Persiapan alat dan bahan penelitian																
2	Kajian awal sintesis CNSs (1 run)																
3	Karakterisasi sampel																
4	Sintesis CNSs																
5	Karakterisasi sampel																
6	Uji aplikasi CNSs																
7	Penyusunan Laporan																

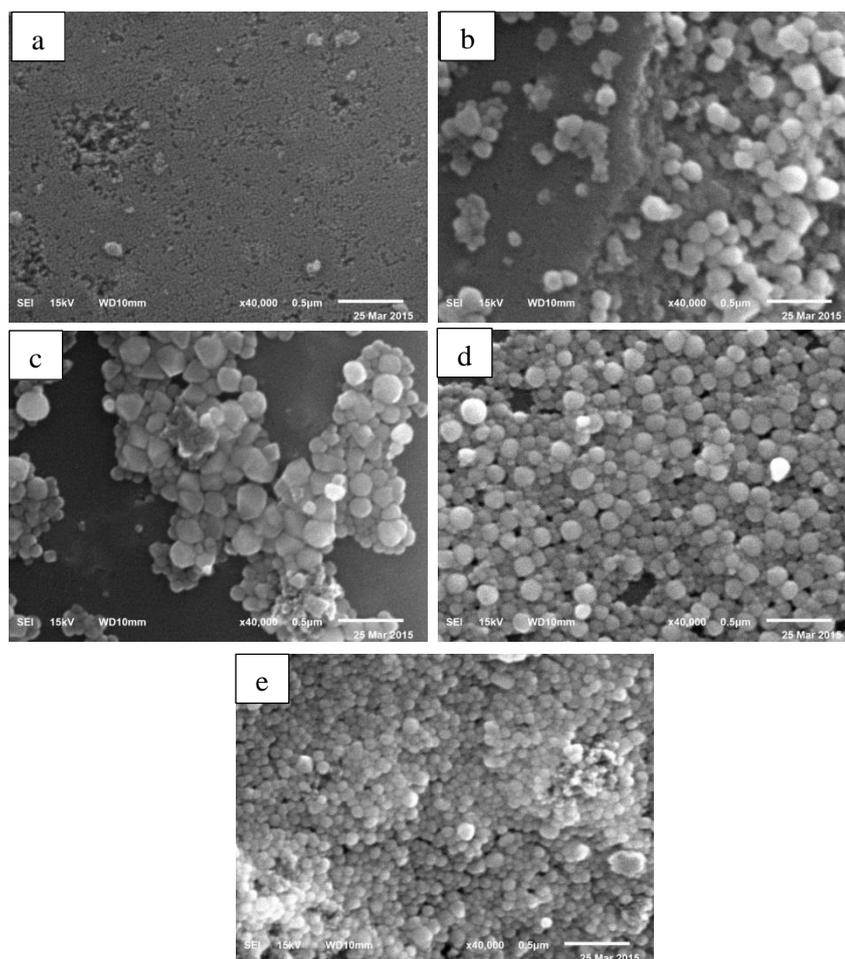
Gambar 4.2. Jadwal pelaksanaan kegiatan penelitian tahap 2

BAB 5 HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh konsentrasi katalis terhadap produk CNSs dikarakterisasi dengan uji SEM-EDS, TEM, Raman, XRD, BET, dan XPS. Selain itu, uji awal aplikasi dilakukan yaitu adsorpsi zat warna metilen biru, dan uji CV sebagai anoda baterai litium.

5.1. Karakterisasi SEM

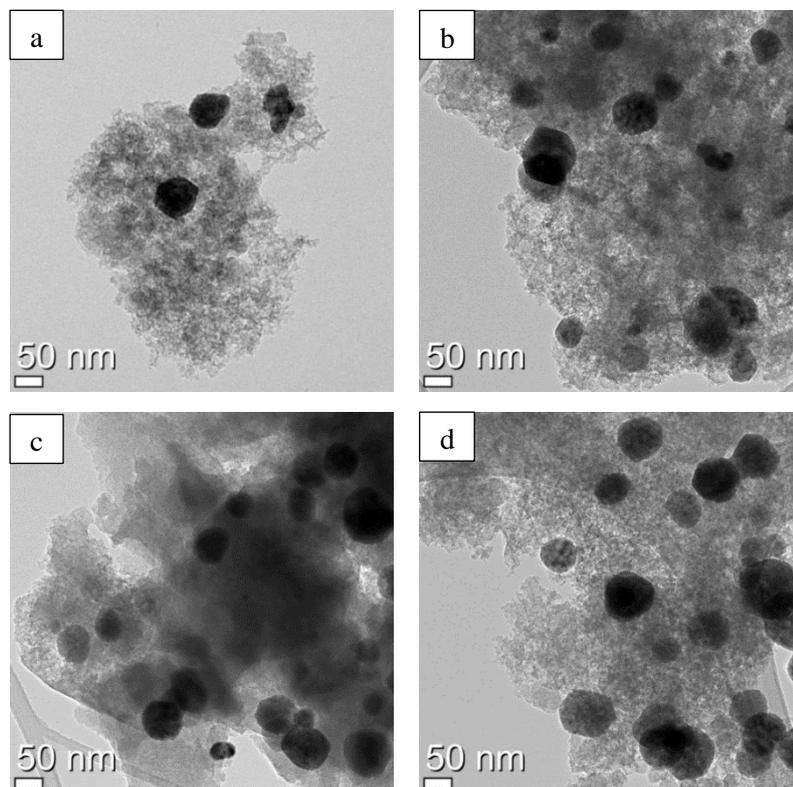
Secara visual dari hasil analisa SEM, dapat dilihat bahwa CNSs yang diperoleh berupa konglomerasi dari *sphere*, bukan sebagai *sphere* tunggal (Nieto-Marquez, Romero et al., 2010). Selain itu, seiring peningkatan konsentrasi katalis, memberikan peningkatan jumlah CNSs di permukaan karbon aktif. Selain itu, dilakukan uji SEM untuk sampel yang dibuat tanpa adanya katalis ferrocene, sehingga dapat diyakini adanya peranan katalis dalam pembentukan CNSs dari minyak goreng. Hasil analisa SEM disajikan pada gambar 5.1.



Gambar 5.1. Analisa SEM CNSs dengan konsentrasi katalis a. 0, b. 2,5, c. 5, d. 7,5, dan e. 10g/100mL precursor (perbesaran 40.000×)

5.2. Karakterisasi TEM

Keberadaan CNSs dan katalis besi dapat diamati dengan lebih jelas pada analisa TEM yang disajikan pada gambar 5.2. Dari hasil analisa TEM dapat dilihat bahwa pada konsentrasi katalis yang kecil, jumlah CNSs yang dihasilkan relatif sedikit. Seiring dengan peningkatan konsentrasi katalis, jumlah CNSs yang dihasilkan pun lebih banyak, sehingga dapat disimpulkan bahwa konsentrasi katalis sangat mempengaruhi pertumbuhan CNSs. Akan tetapi dapat diamati dari analisa TEM, ukuran partikel CNSs yang dihasilkan pada berbagai variasi katalis tidak berbeda jauh. Hal ini agak berbeda dengan hasil yang diperoleh saat digunakan metode deposisi katalis ko-presipitasi urea dan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sebagai katalisnya. Pada penelitian tersebut, seiring peningkatan katalis, jumlah CNSs yang teramati dari analisa SEM dan TEM semakin banyak, homogen dan juga berukuran semakin kecil (Kristianto, Arie et al., 2014). Hal ini diduga disebabkan oleh perbedaan metode deposisi katalis, di mana pada penelitian ini katalis ferrocene yang larut dengan baik pada pelarut non-polar dicampurkan langsung dengan *precursor*, sehingga ukurannya bergantung dengan sifat larut tersebut, dan pada akhirnya tidak memberikan ukuran CNSs yang berbeda jauh pada variasi konsentrasi katalis.



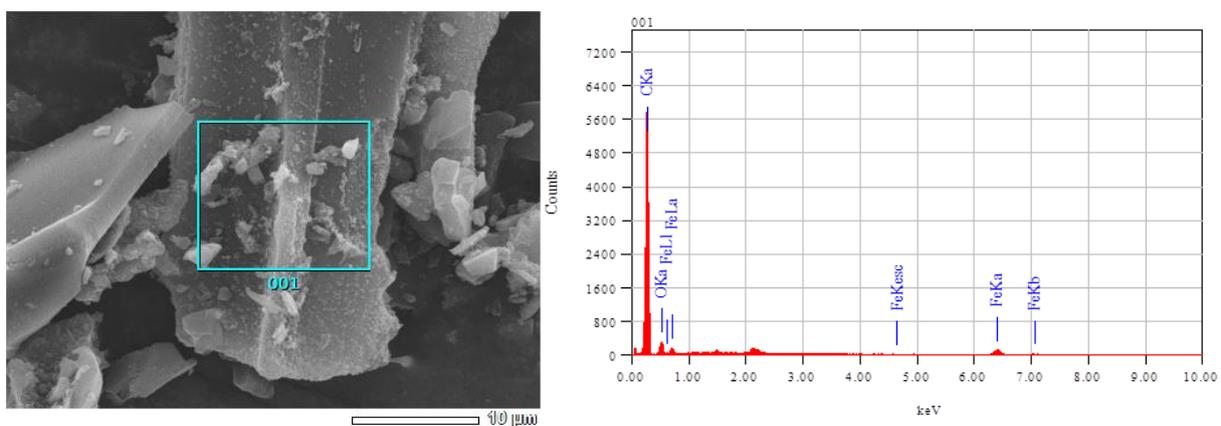
Gambar 5.2. Analisa TEM CNSs dengan konsentrasi katalis a. 2,5, b. 5, c. 7,5, dan d. 10 g/100mL *precursor*

5.3. Karakterisasi EDS

Keberadaan katalis besi juga dapat diamati dari hasil analisa komposisi di permukaan karbon aktif dengan menggunakan EDS yang disajikan pada tabel 5.1. Dapat dilihat bahwa seiring kenaikan jumlah katalis yang digunakan, terdapat peningkatan jumlah atom besi dan oksigen di permukaan sampel. Akan tetapi terdapat penyimpangan pada sampel konsentrasi katalis 10g/100mL, di mana konsentrasi yang diperoleh lebih rendah daripada sampel 7,5 g/100mL. Penyimpangan ini dapat diakibatkan oleh tidak terdistribusinya katalis secara merata di seluruh permukaan karbon aktif, sehingga pada saat dilakukan analisa terjadi penyimpangan. Hal ini diakibatkan analisa EDS bersifat lokal, yaitu hanya pada satu posisi yang dianalisa, seperti pada contoh yang disajikan pada gambar 5.3. Hal menarik lain yang teramati adalah peningkatan jumlah atom oksigen yang cukup signifikan, bahkan lebih besar jika dibandingkan dengan rasio seharusnya antara besi dan oksigen dalam magnetite, yaitu 3: 4. Diduga sebagian atom oksigen bereaksi dengan permukaan karbon, baik di karbon aktif atau pun nanokarbon, sehingga terbentuk gugus-gugus fungsi di permukaan karbon aktif.

Tabel 5.1. Hasil analisa EDS

No	Katalis (g/100mL)	% massa			% atomic		
		C	O	Fe	C	O	Fe
1	0	97,29	2,71	0	97,95	2,05	0
2	2,5	88,56	8,19	3,24	92,82	6,54	0,73
3	5	73,67	16,64	9,69	83,48	14,15	2,36
4	7,5	58,47	23,28	18,25	73,21	21,88	4,91
5	10	71,62	18,77	9,61	81,59	16,06	2,35



Gambar 5.3. Contoh hasil analisa EDS CNSs dengan konsentrasi katalis 2,5g/100mL

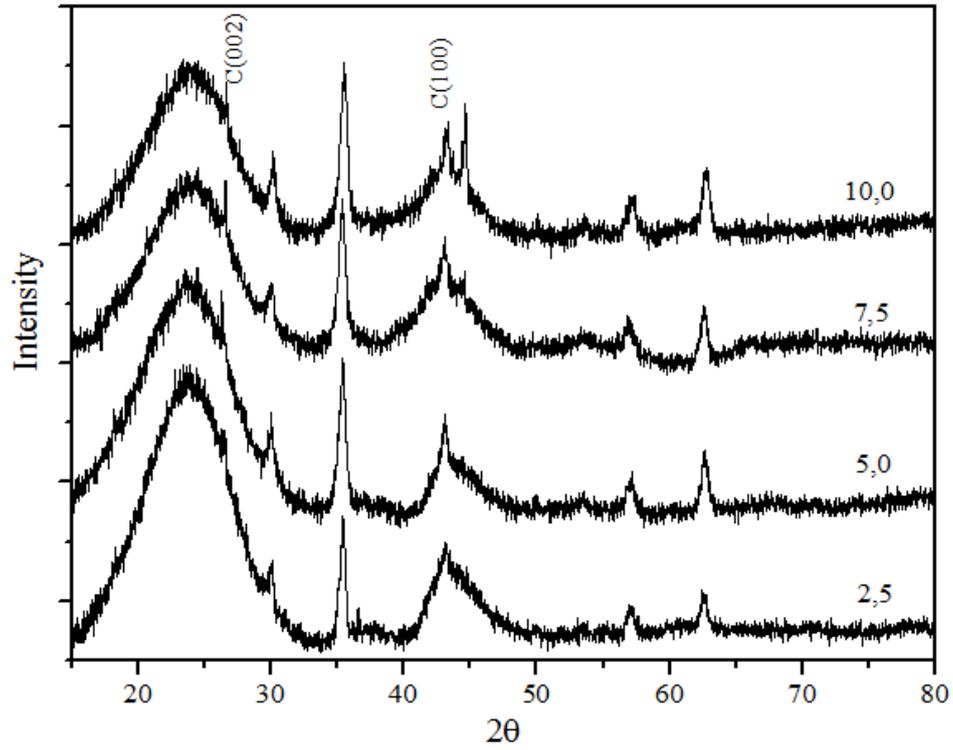
precursor

5.4. Karakterisasi XRD

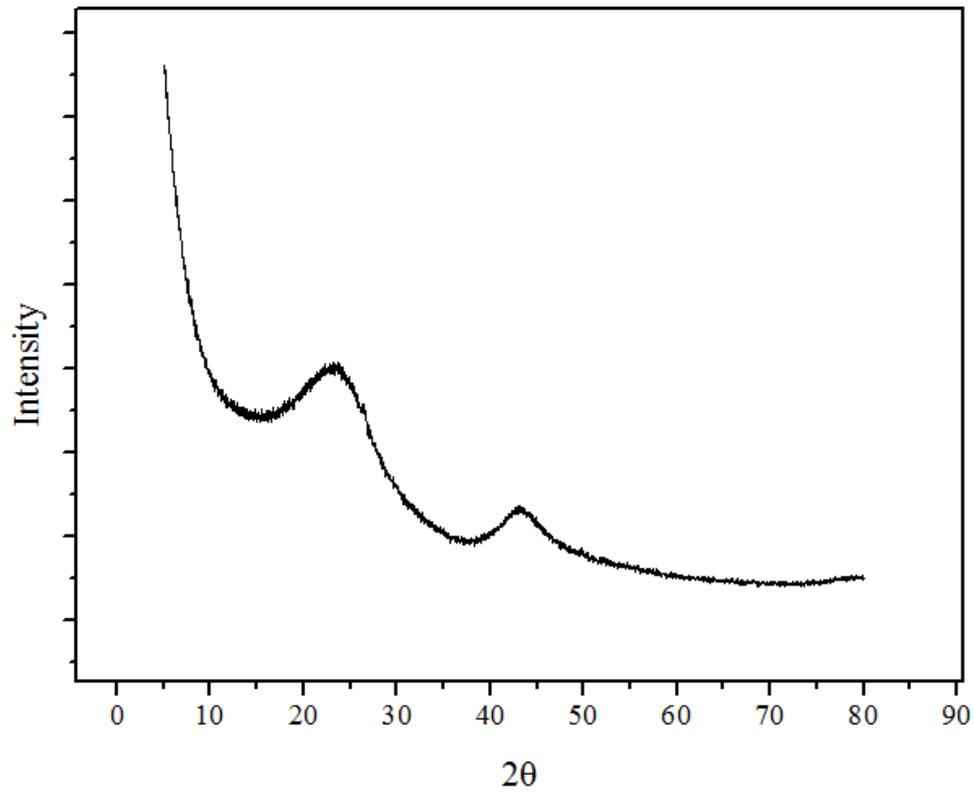
Hasil analisa XRD pada berbagai konsentrasi katalis disajikan pada gambar 5.4. Dari hasil analisa XRD dapat dilihat bahwa secara umum semua sampel mempertahankan struktur amorphous dari karbon aktif sebagai *support* pertumbuhan nanokarbon. Pada setiap sampel terdapat puncak pada $26,5^\circ$ dan 43° yang menunjukkan struktur sp^2 karbon C (002) dan C (100) (Han, Jung et al., 2014). Sementara itu, puncak Fe teramati pada 30° (220), $35,4^\circ$ (311), $44,6^\circ$ (400), $57,09^\circ$ (422), dan $62,4^\circ$ (440) (Kwon, Wilson et al., 2014), di mana Indeks Miller dituliskan di dalam tanda kurung. Hasil analisa XRD yang diperoleh menunjukkan kandungan magnetite (Fe_3O_4) di permukaan karbon aktif. Jika dibandingkan dengan analisa karbon aktif tanpa katalis sebagai kontrol, disajikan pada gambar 5.5, dapat dilihat dengan jelas bahwa tidak muncul puncak-puncak karbon sp^2 atau pun besi. Kurva XRD pada karbon aktif tanpa katalis menunjukkan puncak melebar pada 23° - 30° dan 40° yang menunjukkan struktur karbon amorphous yang umum ditemui pada karbon aktif (Senthilkumar, Senthilkumar et al., 2011). Selama proses pirolisis, katalis ferrocene yang digunakan mengalami dekomposisi, berdasarkan reaksi: $Fe(C_5H_5)_2 \rightarrow Fe + C_xH_y$. Atom-atom besi yang dilepaskan dari ferrocene inilah yang menjadi katalis dalam sintesis nanokarbon. Selama proses pirolisis pula, minyak yang digunakan terdekomposisi menjadi hidrokarbon yang lebih sederhana, seperti C_xH_y , $C_xH_yO_z$, selain terbentuk pula CO dan CO_2 (Suriani, Nor et al., 2010). Molekul-molekul karbon hasil dekomposisi minyak tersebut yang akan membangun struktur nanokarbon. Diduga, kandungan oksigen dari hasil dekomposisi minyak kemudian bereaksi dengan besi membentuk magnetite.

5.5. Karakterisasi BET

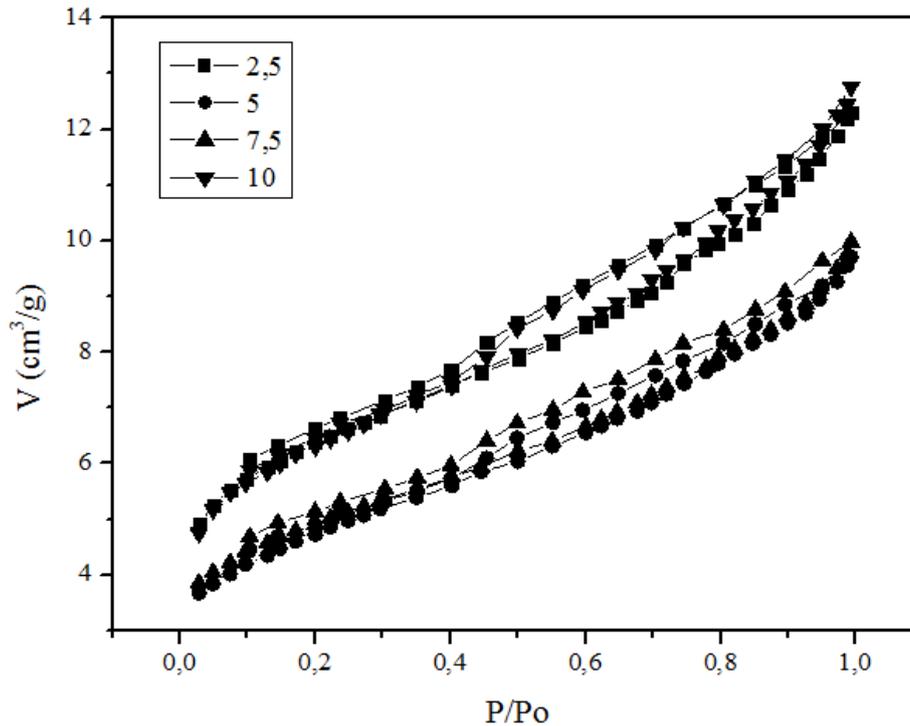
Karakteristik pori-pori karbon aktif standard dan karbon aktif yang telah dideposisi oleh CNSs disajikan pada gambar 5.6 dan tabel 5.2. Berdasarkan kurva isotherm adsorpsi, dapat disimpulkan bahwa isotherm adsorpsi sampel karbon aktif menunjukkan isotherm tipe IV berdasarkan IUPAC, di mana struktur karbon aktif yang telah dideposisi memiliki struktur mikropori-mesopori. Hal ini ditunjukkan oleh adanya *hysteresis loop* yang menunjukkan kondensasi nitrogen pada mesopori karbon aktif (Marsh and Rodriguez-Renioso, 2006).



Gambar 5.4. Hasil analisa XRD pada berbagai konsentrasi katalis



Gambar 5.5. Hasil analisa XRD pada sampel tanpa katalis



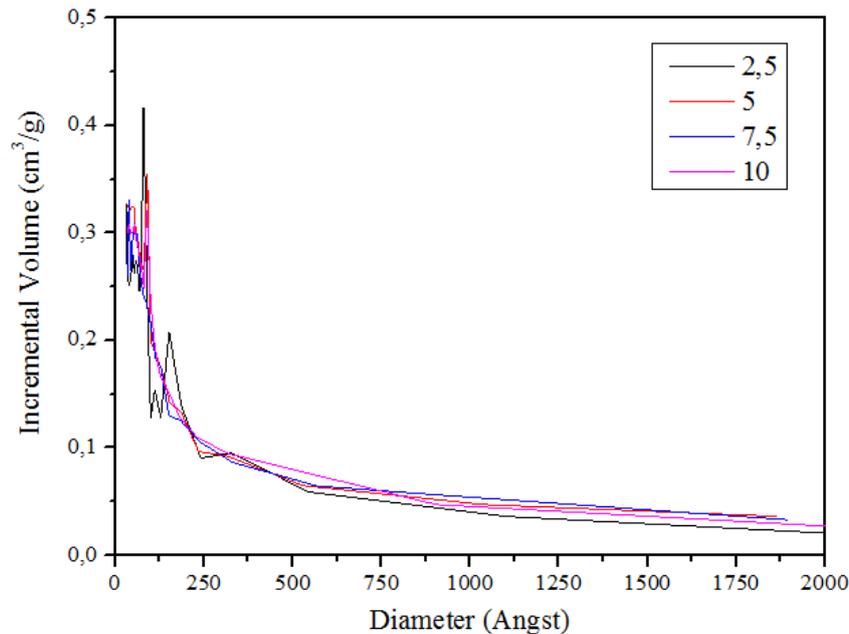
Gambar 5.6. Kurva isotherm adsorpsi

Tabel 5.2. Karakteristik pori-pori sampel

No	Sampel	S BET (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore Diameter (Å)
1	Karbon Aktif Standard	775,62	0,63	32,71
2	2,5	488,73	0,45	36,84
3	5	485,19	0,46	38,23
4	7,5	461,68	0,44	38,43
5	10	485,36	0,46	38,37

Distribusi pori-pori Barrett-Joiner-Halenda (BJH) disajikan pada gambar 5.7. Berdasarkan distribusi pori-porinya dapat dilihat bahwa produk yang diperoleh sebagian besar berupa mikropori (<20Å) dan mesopori (20-500Å), tetapi distribusi makropori tidak teramati. Hasil ini konsisten dengan hasil yang ditunjukkan oleh pengukuran diameter pori-pori di tabel 5.2. Luas permukaan dan volume pori-pori karbon aktif yang telah dideposisi oleh CNSs mengalami penurunan, dikarenakan tertutupnya sebagian pori-pori oleh katalis besi dan CNSs. Akan tetapi peningkatan jumlah katalis dalam sintesis CNSs tidak memberikan perubahan yang berarti terhadap luas permukaan, volume pori atau pun diameter pori. Pada penelitian yang dilakukan oleh Chen, et al (2008) yang melakukan deposisi *carbon*

nanofibers (CNFs) dan Liu, et al (2010) yang melakukan deposisi CNSs di permukaan karbon aktif, terjadi penurunan luas permukaan dan volume pori dikarenakan tertutupnya pori-pori oleh produk nanokarbon. Penurunan luas permukaan pada deposisi CNFs mencapai 90% (Chen, Timpe et al., 2008), dan 96% pada deposisi CNSs (Liu, Sun et al., 2010). Produk nanokarbon yang terbentuk menutupi seluruh pori-pori karbon aktif.

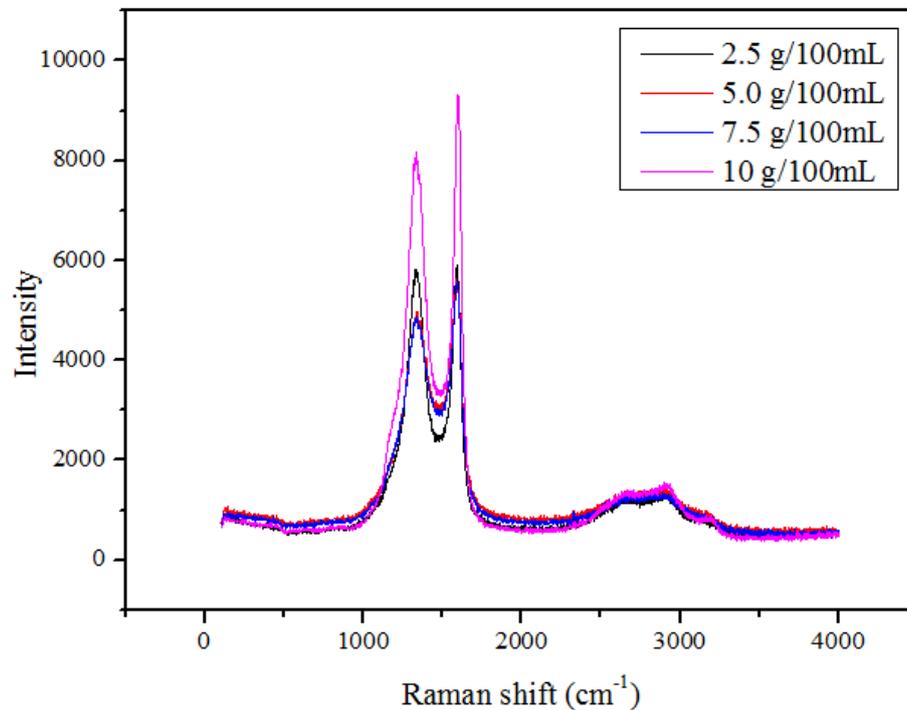


Gambar 5.7. Distribusi pori-pori BJH

5.6. Karakterisasi Raman

Spektra Raman dari sampel pada berbagai konsentrasi disajikan pada gambar 5.8. Dari spektra Raman dapat dilihat bahwa semua sampel memiliki puncak pada 1334cm^{-1} (D-band) dan 1597cm^{-1} (G-band). Puncak D-band menunjukkan struktur grafit yang acak, sementara G-band menunjukkan pada struktur karbon yang teratur (Aqel, El-Nour et al., 2012). Perbandingan intensitas D-band (I_D) dan G-band (I_G) dapat dijadikan parameter untuk mengetahui karakteristik dari produk karbon yang diperoleh. Perbandingan I_D -dan I_G dari setiap sampel disajikan pada tabel 5.3. Nilai I_D/I_G yang diperoleh merupakan nilai yang umum untuk rentang produk CNSs yaitu antara 0,84-1,2 (Wang, Su et al., 2008; Yuan, Chen et al., 2008; Zhao, Wang et al., 2014). Dapat diamati pula, perbedaan nilai I_D/I_G pada konsentrasi katalis 2,5g/100mL dengan katalis 5, 7,5, dan 10g/100mL. Hal ini menunjukkan bahwa pada konsentrasi katalis yang masih rendah, struktur karbon nano yang terbentuk masih relatif sedikit, sehingga struktur karbon masih cenderung acak (tidak teratur). Dengan peningkatan katalis, struktur karbon nano yang terbentuk menjadi lebih banyak, sehingga

puncak G-band menjadi lebih dominan, dan dapat diartikan struktur produk karbon menjadi lebih grafitik. Hal ini bersesuaian dengan hasil pembacaan spektra XRD.



Gambar 5.8. Spektra Raman sampel pada berbagai konsentrasi

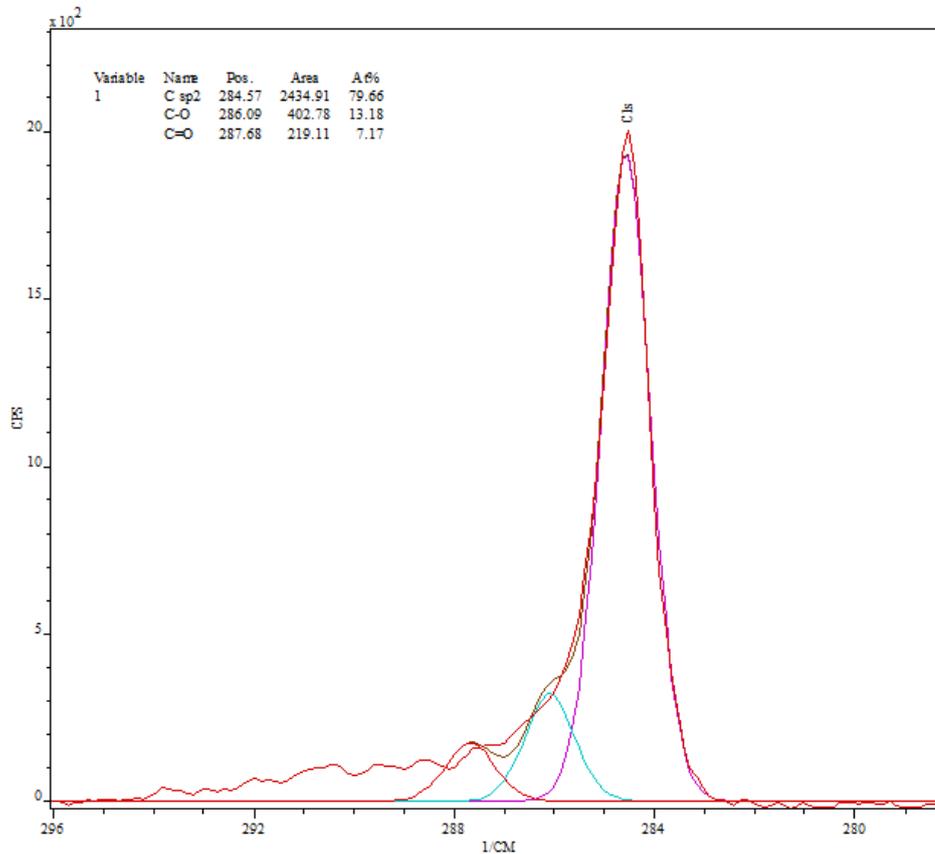
Tabel 5.3. Perbandingan I_D dan I_G pada berbagai konsentrasi katalis

No	Katalis (g/100mL)	I_D/I_G
1	2,5	0,98
2	5	0,88
3	7,5	0,87
4	10	0,88

5.7. Karakterisasi XPS

Untuk mengkonfirmasi dugaan terbentuknya gugus fungsi pada permukaan karbon aktif, dilakukan analisa XPS. *Fitting* pada spektra XPS dilakukan dengan menggunakan *software* CasaXPS (ver. 2.3.16) dengan nilai FWHM yang kurang lebih sama. Contoh *fitting* pada karbon aktif standard untuk C1s disajikan pada gambar 5.9, secara lengkap data hasil *fitting* disajikan pada tabel 5.4. Pada semua spektra, teramati puncak *binding energy* pada sekitar 284.5 e.V yang menunjukkan struktur grafit; yaitu ikatan rangkap sp^2 C=C yang tidak memiliki gugus fungsional (Terzyk, 2001; Shen, Li et al., 2008). Pada semua sampel, terdapat puncak spektra pada sekitar 285,9-286.3 e.V yang menunjukkan adanya gugus

fungsi C-O- pada ikatan fenol, alkohol, atau pun eter pada permukaan karbon aktif (Terzyk 2001). Selain itu terdapat puncak pada sekitar 288,1-288,2 e.V yang menunjukkan atom C yang berikatan karboksil atau grup ester (-COO) pada karbon aktif (Lemus-Yegres, Such-Basanez et al., 2007).



Gambar 5.9. *Fitting* spektra C1s untuk sampel karbon aktif standard

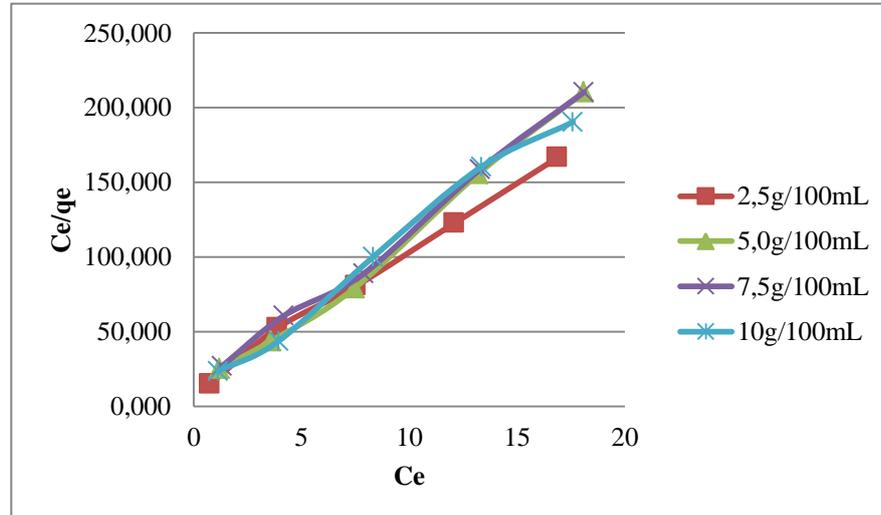
Tabel 5.4. Komposisi gugus fungsi spektra C1s

No	Katalis (g/100mL)	% Gugus fungsi		
		C sp ²	C-O	C=O
1	0	79,66	13,18	7,17
2	2,5	80,4	13,32	6,28
3	5	79,43	13,18	7,39
4	7,5	78,28	14,69	7,04
5	10	79,3	13,26	7,44

Berdasarkan hasil *fitting* yang dilakukan, dapat disimpulkan bahwa tidak terdapat perbedaan yang signifikan dari jumlah katalis terhadap gugus fungsi pada permukaan sampel. Diduga hal ini dapat disebabkan oleh jumlah CNSs yang terbentuk tidak terlalu banyak, atau pun tidak menutupi seluruh permukaan karbon aktif, sehingga analisa spektra pada permukaan karbon aktif masih cenderung mempertahankan komposisi gugus fungsinya.

5.8. Uji adsorpsi metilen biru

Hasil fitting untuk isoterm adsorpsi Langmuir disajikan pada gambar 5.10. Kapasitas adsorpsi maksimum (Q_m) dan parameter konstanta adsorpsi Langmuir (K_a) disajikan pada tabel 5.4. Dari nilai R^2 , dapat dilihat bahwa semua sampel memberikan nilai hampir 1, sehingga dapat disimpulkan bahwa adsorpsi yang terjadi sesuai dengan isotermal Langmuir. Isotermal Langmuir memiliki asumsi, di mana adsorpsi yang terjadi merupakan adsorpsi satu lapisan yang reversibel, dengan tahap penentu laju adsorpsi adalah difusi internal (Bansal and Goyal, 2005). Nilai Q_m pada semua sampel mengalami penurunan kapasitas hampir separuhnya. Hal ini konsisten dengan penurunan nilai luas permukaan karbon aktif. Dapat diartikan, deposisi CNSs dan kandungan magnetite di permukaan karbon aktif tidak memberikan pengaruh terhadap adsorpsi metilen biru. Pada penelitian yang dilakukan oleh Liu, et al (2010), peningkatan kapasitas adsorpsi pada karbon aktif diakibatkan peningkatan gugus fungsional yang meningkatkan kapasitas adsorpsi. Hasil berbeda diperoleh pada penelitian ini, diakibatkan tidak terjadi perubahan pada gugus fungsi karbon aktif, seperti yang disajikan pada tabel 5.4, sehingga pengaruh luas permukaan karbon aktif terhadap kapasitas adsorpsi menjadi lebih dominan.



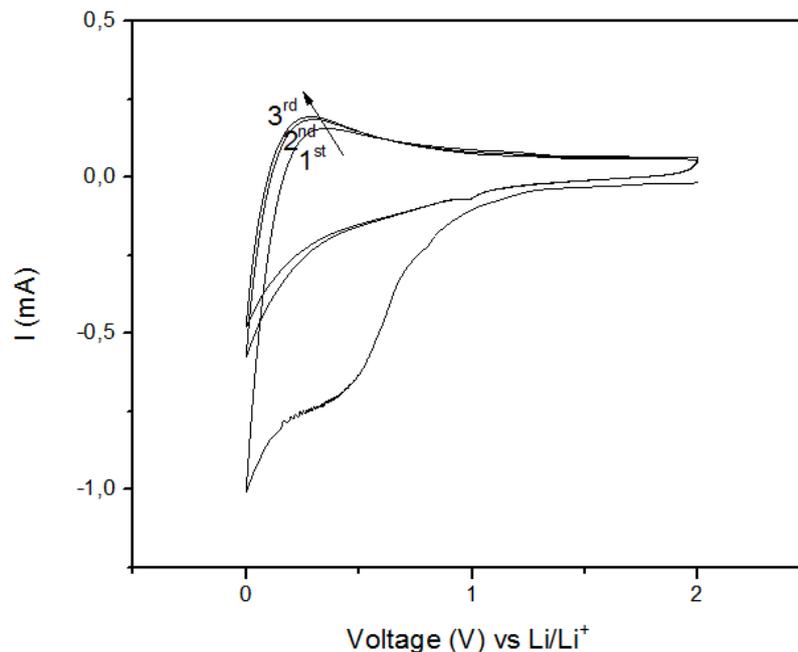
Gambar 5.10. Kurva C_e/q_e vs C_e untuk berbagai sampel

Tabel 5.4. Komposisi gugus fungsi spektra C1s

Parameter	Katalis (g/100mL)				
	0	2,5	5	7,5	10
Q_m	0,2145	0,0845	0,0892	0,0914	0,0938
K_a	0,8078	0,7767	0,4654	1,0218	0,8517
R^2	0,9927	0,9972	0,9938	0,9957	0,9911

5.9. Uji performansi sebagai anoda baterai litium dengan CV

Performansi elektrokimia dari sampel dengan konsentrasi katalis 2,5g/100mL diuji dengan menggunakan *cyclic voltammetry* (CV). Analisa dilakukan dengan menggunakan *Maccor Automated Battery Tester (Series 4000)* dengan rentang voltase (*voltage window*) 0-2V dan *scan rate* 0,2mV/s. Kurva voltammogram CV disajikan pada gambar 5.10. Pada siklus pertama, dapat terlihat adanya puncak pada area reduksi sekitar 0,25-1,0V, yang menunjukkan terbentuknya *solid electrolyte interphase* (SEI) (Han, Jung et al., 2014). Puncak ini tidak terlihat lagi pada siklus kedua dan ketiga. Sementara itu, pada setiap siklus teramati puncak oksidasi pada sekitar 0,3V yang menunjukkan adanya mekanisme interkalasi/de-interkalasi ion litium pada proses *charge-discharge* (Han, Jung et al., 2014). Kandungangan magnetite di dalam sampel tidak berpengaruh terhadap siklus, yang ditunjukkan dengan ketiadaannya puncak-puncak lain, selain interkalasi litium, yang nampak pada voltammogram. Jika kandungan besi dalam sampel berperan dalam siklus, maka akan muncul puncak katoda pada 0,9V dan puncak reduksi pada 1,65V (Li, Wang et al., 2012). Dari voltammogram yang diperoleh, dapat disimpulkan bahwa sampel CNSs di karbon aktif dengan katalis 2,5g/100mL stabil saat digunakan sebagai anoda baterai litium. Uji lebih lanjut seperti *Galvanostatic Charge-Discharge*, *rate cycle*, dan impedansi dapat dilakukan untuk mengetahui performansi lebih lanjut dari sampel CNSs.



Gambar 5.11. Voltammogram untuk sampel dengan katalis 2,5g/100mL

BAB 6

KESIMPULAN DAN SARAN

6.1. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Semakin besar jumlah katalis yang digunakan, semakin banyak pula CNSs yang terdeposisi di permukaan karbon aktif, sejalan dengan hasil yang ditunjukkan oleh analisa SEM, TEM, XRD, dan Raman.
2. Jumlah katalis yang ditambahkan tidak berpengaruh terhadap gugus fungsi pada permukaan karbon aktif.
3. Performansi sampel saat digunakan sebagai adsorbent menunjukkan penurunan, seiring dengan penurunan luas permukaan akibat deposisi CNSs dan katalis di permukaan karbon aktif.
4. Performansi sampel dengan katalis 2,5g/100mL memberikan performansi yang stabil saat digunakan sebagai anoda baterai litium, yang ditunjukkan dengan uji CV *half cell* dengan rentang voltase 0-2V dan *scan rate* 0,2mV/s.

6.2. Saran

Berdasarkan penelitian yang dilakukan, terdapat beberapa saran sebagai berikut:

1. Homogenitas campuran katalis ferrocene, minyak goreng, dan karbon aktif dapat ditingkatkan dengan pencampuran dan impregnasi sebelum karbonisasi
2. Beberapa studi yang perlu dilakukan seperti efek pencucian untuk menghilangkan katalis besi, uji aplikasi sebagai adsorbent dan anoda baterai litium dapat dipelajari lebih lanjut

DAFTAR PUSTAKA

Afre, R. A., T. Soga, T. Jimbo, M. Kumar, Y. Ando, M. Sharon, P. R. Somani and M. Umeno (2006). "Carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil at different temperatures and their studies." Microporous and Mesoporous Materials **96**: 184-190.

Aqel, A., K. M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar and A. Al-Warthan (2012). "Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation." Arabian Journal of Chemistry **5**: 1-23.

Arie, A. A., H. Kristianto, R. F. Susanti, M. Halim and J. K. Lee (2014). Effect of Catalyst Preparation Method on the Characteristics of Carbon Nanospheres as Anode Materials of Lithium Secondary Batteries. The 2014 International Conference on Advanced Materials and Technology, Solo, Indonesia.

Atieh, M. A. (2011). "Removal of Chromium (VI) from polluted water using carbon nanotubes supported with activated carbon." Procedia Environmental Sciences **4**: 281-293.

Azargohar, R. (2009). Production Of Activated Carbon And Its Catalytic Application For Oxidation Of Hydrogen Sulphide. Department of Chemical Engineering. Saskatoon, University of Saskatchewan. **Doctor of Philosophy**.

Bansal, R. C. and M. Goyal (2005). Activated Carbon Adsorption. Boca Raton, CRC Press

Chen, X. W., D. S. Su, S. B. A. Hamid and R. Schlogl (2007). "The morphology, porosity and productivity control of carbon nanofibers or nanotubes on modified activated carbon." Carbon **45**: 895-898.

Chen, X. W., D. S. Su and R. Schlogl (2006). "Immobilization of CNFs on the surface and inside of the modified activated carbon." Phys.Stat.Sol **243**(13): 3533-3536.

Chen, X. W., O. Timpe, S. B. A. Hamid, R. Schlogl and D. S. Su (2008). "Direct synthesis of carbon nanofibers on modified biomass-derived activated carbon." Carbon **47**: 313-347.

Das, S. and M. Saha (2012). "Preparation of Carbon Nanosphere From Bamboo And Its Use In Water Purification." Current Trends in Technology and Science **2**(1).

Datta, A., P. Dutta, A. Sadhu, S. Maiti and S. Bhattacharyya (2013). "Single-step scalable conversion of waste natural oils to carbon nanowhiskers and their interaction with mammalian cells." J. Nanopart. Res. **15**: 1808-1823.

Deshmukh, A. A., S. D. Mhlanga and N. J. Coville (2010). "Carbon spheres." Materials Science and Engineering R **70**: 1-28.

Gohiera, A., C. P. Ewelsa, T. M. Mineab and M. A. Djouadia (2008). "Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size." Carbon **46**: 1331-1338.

Han, S.-W., D.-W. Jung, J.-H. Jeong and E.-S. Oh (2014). "Effect of pyrolysis temperature on carbon obtained from green tea biomass for superior lithium ion battery anodes." Chemical Engineering Journal **254**: 597-604.

Hodkiewicz, J. (2010). Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy T. F. S. Inc.

Jin, Y. Z., C. Gao, W. K. Hsu, Y. Zhu, A. Huczko, M. Bystrzejewski, M. Roe, C. Y. Lee, S. Acquah, H. Kroto and D. R. M. Walton (2005). "Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons." Carbon **43**: 1944-1953.

Kidena, K., Y. Kamiyama and M. Nomura (2008). "A possibility of the production of carbon nanotubes from heavy hydrocarbons." Fuel Processing Technology **89**: 449-454.

Kristianto, H., A. A. Arie, R. F. Susanti, M. Halim and J. K. Lee (2014). Characterizations of Carbon Nanospheres Prepared by Deposition Precipitation of Fe-Catalyst onto Activated Carbon Support ISFACHE, Kuta, Bali.

Kwon, J. H., L. D. Wilson and R. Sammynaiken (2014). "Synthesis and characterization of magnetite and activated carbon binary composites." Synthetic Metals **197**: 8-17.

Lazo-Cannata, J. C., A. Nieto-Márquez, A. Jacoby, A. L. Paredes-Doig, A. Romero, M. R. Sun-Kou and J. L. Valverde (2011). "Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength." Separation and Purification Technology **80**: 217-224.

Lemus-Yegres, L. J., I. Such-Basanez, M. C. Roman-Martinez and C. S.-M. d. Lecea (2007). "Catalytic properties of Rh-diamine complex anchored on activated carbon : Effect of different surface oxygen groups." Applied Catalysis A : General **331**: 26-33.

Li, M.-Y., Y. Wang, C.-L. Liu, H. Gao and W.-S. Dong (2012). "Iron oxide/carbon microsphere lithium-ion battery electrode with high capacity and good cycling stability." Electrochimica Acta **67**: 187-193.

Li, Q., Z. Li, L. Lin, X. Y. Wang, Y. Wang, C. Zhang and H. Wang (2010). "Facile synthesis of activated carbon/carbon nanotubes compound for supercapacitor application " Chemical Engineering Journal **156**: 500-504.

Liu, S., J. Sun and Z. Huang (2010). "Carbon spheres/activated carbon composite materials with high Cr(VI) adsorption capacity prepared by a hydrothermal method " Journal of Hazardous Materials **173**: 377-383.

Mahanandia, P., P. N. Vishwakarma, K. K. Nanda, V. Prasad, K. Barai and A. K. Mondal (2008). "Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by simple pyrolysis." Solid State Communication **145**: 143-148.

Maksimova, N. I., O. P. Krivoruchko, G. Mestl, V. I. Zaikovskii, A. L. Chuvilin, A. N. Salanov and E. B. Burgina (2000). "Catalytic synthesis of carbon nanostructures from polymer precursors." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **158**: 301-307.

Mamun, A. A., Y. M. Ahmed, S. A. Muyibi, M. F. R. Al-Khatib, A. T. Jameel and M. A. AlSaadi (2013). "Synthesis of carbon nanofibers on impregnated powdered activated carbon as cheap substrate." Arabian Journal of Chemistry.

Markoulidis, F., C. Lei, C. Lekakou, D. Duff, S. Khalil, B. Martorana and I. Cannavaro (2014). "A method to increase the energy density of supercapacitor cells by the addition of multiwall carbon nanotubes into activated carbon electrodes " Carbon **68**: 58-66.

Marsh, H. and F. Rodriguez-Renioso (2006). Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books.

Mattson, J. S. and H. B. Mark (1971). Activated Carbon. New York, Dekker.

Mopoung, S. (2011). "Occurrence of carbon nanotube from banana peel activated carbon mixed with mineral oil." International Journal of the Physical Sciences **6**(7): 1789-1792.

Nieto-Márquez, A., I. Espartero, J. C. Lazo, A. Romero and J. L. Valverde (2009). "Direct synthesis of carbon and nitrogen-carbon nanospheres from aromatic hydrocarbons." Chemical Engineering Journal **153**(1-3): 211-216.

Nieto-Marquez, A., R. Romero, A. Romero and J. L. Valverde (2010). "Carbon nanospheres: synthesis, physicochemical properties and applications." Journal of Materials Chemistry **21**: 1664-1672.

Nieto-Marquez, A., D. Toledano, J. C. Lazo, A. Romero and J. L. Valverde (2010). "Carbon nanospheres as novel support in the nickel catalyzed gas phase hydrogenation of butyronitrile." Applied Catalysis A: General **373**: 192-200.

Park, C. and M. A. Keane (2004). "Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel." Journal of Catalysis **221**: 386-399.

Pastorkova, K., F. Lazistan, M. Kadlecikova, J. Breza, K. Jesenak, M. Kolmacka and M. Machalka (2010). Connections and Bridges of Carbon Nanotubes Grown on Aluminosilicates. Nanocon, Dlomouc, Czech Republic.

Pol, V. G., E. Lee, D. Zhou, F. Dogan, J. M. Calderon-Moreno and C. S. Johnson (2014). "Spherical Carbon as a New High-Rate Anode for Sodium-ion Batteries." Electrochimica Acta **127**: 61-67.

Senthilkumar, S. T., B. Senthilkumar, S. Balaji, C. Sanjeeviraja and R. K. Selvan (2011). "Preparation of activated carbon from sorghum pith and its structural and electrochemical properties " Materials Research Bulletin **46**: 413-419.

Serp, P., R. Feurer, P. Kalck, Y. Kihn, J. L. Faria and J. L. Figueiredo (2001). "A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres." Carbon **39**(4): 621-6126.

Shaijumon, M. M. and S. Ramaprabhu (2005). "Studies of yield and nature of carbon nanostructures synthesized by pyrolysis of ferrocene and hydrogen adsorption studies of carbon nanotubes." International Journal of Hydrogen Energy **30**: 311 - 317.

Suriani, A. B., A. A. Azira, S. F. Nik, R. M. Nor and M. Rusop (2009). "Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using natural palm oil as carbon precursor." Materials Letters **63**: 2704-2706.

Suriani, A. B., R. M. Nor and M. Rusop (2010). "Vertically aligned carbon nanotubes synthesized from waste cooking palm oil." Journal of the Ceramic Society of Japan **118**(10): 963-968.

Tripathi, S., M. Sharon, N. N. Maldar, J. Shukla and M. Sharon (2012). "Carbon Nano Spheres and Nano Tubes Synthesized from Castor Oil as Precursor: For Removal of Arsenic Dissolved in Water." Archives of Applied Science Research **4**(4): 1788-1795.

Wang, X., W. Hu, Yunqi, C. Long, Y. Xu, S. Zhou, D. Zhu and L. Dai (2001). "Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine." Carbon(1533-1536).

Wang, Y., F. Su, C. D. Wood, J. Y. Lee and X. S. Zhao (2008). "Preparation and Characterization of Carbon Nanospheres as Anode Materials in Lithium-Ion Secondary Batteries." Ind. Eng. Chem. Res. **47** (7): 2294-2300.

Xu, B. S., C. Y. Zhang, Y. Z. Yang, X. G. Liu and Q. P. Luo (2007). "FeCl₃-catalyzed growth of vapor-grown carbon fibers from deoiled asphalt." New Carbon Materials **22**(3): 193-198.

Yuan, D., J. Chen, J. Zeng and S. Tan (2008). "Preparation of monodisperse carbon nanospheres for electrochemical capacitors." Electrochemistry Communications **10**: 1067-1070.

Zhao, N., J. Wang, C. Shi, E. Liu, J. Li and C. He (2014). "Chemical vapor deposition synthesis of carbon nanospheres over Fe-based glassy alloy particles." Journal of Alloys and Compounds.

Zheng, C., W. Qian and F. Wei (2012). "Integrating carbon nanotube into activated carbon matrix for improving the performance of supercapacitor " Materials Science and Engineering B **177**: 1138-1143.

Zou, G., D. Yu, J. Lu, D. Wang, C. Jiang and Y. Qian (2004). "A self-generated template route to hollow carbon nanospheres in a short time." Solid State Communications **131**: 749-752.