

DOI: doi.org/10.21009/SPEKTRA.012.07

KARAKTERISRIK KRISTAL DAN OPTIK NANOPARTIKEL ZINC OXIDE: KAJIAN EFEK MOLARITAS DALAM PROSES HIDROTHERMAL

Togar Saragi^{1,a)}, Yonatan R Purba^{1,b)}, Satria Auffa D U^{1,c)}, Maria Oktaviani^{1,d)},
Edward Simanjuntak^{2,e)}, Tuti Susilawati^{1,f)}, Norman Syakir^{1,g)},
Mariah Kartawidjaja^{1,h)}, Risdiana^{1,i)}, Ayi Bahtiar^{1,j)}

¹Departemen Fisika Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung Sumedang Km. 21, Jatinangor 45363
²Politeknik Negeri Bandung, Jl. Gegerkalong Hilir, Ds. Ciwaruga Kotak Pos 1234 Bandung 40012

Email: ^{a)}t.saragi@phys.unpad.ac.id, ^{b)}purbayonatan@yahoo.co.id, ^{c)}auffas@gmail.com,
^{d)}mar.oktaviani@gmail.com, ^{e)}yonasturboutama@ymail.com, ^{f)}t.susilawati@phys.unpad.ac.id, ^{g)}
n.sjakir@phys.unpad.ac.id, ^{h)}mariah@phys.unpad.ac.id, ⁱ⁾risdiana@phys.unpad.ac.id,
^{j)}ayi.bahtiar@phys.unpad.ac.id

Abstrak

Sintesis nanopartikel Zinc Oxide (ZnO) dengan metode hidrotermal sangat dipengaruhi oleh beberapa parameter, salah satu diantaranya adalah perbandingan prekursor dan katalis dalam pelarut. Dalam penelitian ini telah berhasil disintesis nanopartikel zinc oxide dengan metode hidrotermal. Prekursor yang digunakan adalah zinc acetat dan katalis NaOH dalam pelarut ethanol. Perbandingan molaritas prekursor dan katalis adalah 0,008:0,5 dan 0,3:0,9. Karakteristik optik, morfologi dan struktur kristal nanopartikel ZnO masing-masing dilakukan dengan pengukuran UV-Vis, TEM dan XRD. Nanopartikel yang dihasilkan memiliki struktur kristal hexagonal wurtzite. Nanopartikel zinc oxide dengan perbandingan 0,3:0,9 memiliki karakteristik yang paling baik dibandingkan dengan nanopartikel dengan perbandingan 0,008:0,5. Reaksi dalam hidrotermal kaitannya dengan perubahan tekanan akibat peningkatan volume akan dikaji lebih jauh.

Kata-kata kunci: oksidasi zinc, nanopartikel, hidrotermal, molaritas

Abstract

Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) nanoparticles by hydrothermal method is influenced by several parameters one of them is the ratio of the precursor and catalyst in a solvent. In this study, we have successfully synthesized of zinc oxide nanoparticles by hydrothermal method. The raw material of precursor is zinc acetate, NaOH as catalyst and ethanol as a solvent. The molarity ratio of precursor and catalyst are 0.008: 0.5 and 0.3: 0.9. The optical characteristics, morphology and crystal structure of ZnO nanoparticles were characterised by the UV-Vis, TEM and XRD, respectively. From XRD measurement, it was observed that samples have hexagonal wurtzite structure and all peaks are well fitted with JCPDS:36-1451 data. The growth condition in the ratio of 0.3: 0.9 showed the best sample with high quality crystal structure and rod form. The effect of molar ratio to the characteristics of nanoparticle will be studied further in relation with the change of volume, and pressure inside of the reactor.

Keywords: zinc oxide, nanoparticle, hidrotermal, molaritas

1. PENDAHULUAN

Penelitian bahan semikonduktor seperti GaAs, SiC, GaN dan ZnO terus mengalami perkembangan yang pesat setelah bahan silikon (Si) tidak dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar divais optoelektronik. Dari berbagai jenis bahan semikonduktor tersebut Zinc Oxide (ZnO) merupakan bahan yang sangat potensial sebagai pengganti bahan semikonduktor generasi kedua dalam aplikasi elektronik, optoelektronik dan teknologi laser [1,2,3]. Hal ini berkaitan dengan beberapa faktor, diantaranya: memiliki *band gap* yang cukup lebar sekitar 3,37 eV pada suhu ruang, energi ikatan eksiton yang besar sekitar 60 meV, jauh lebih besar bila dibandingkan dengan energi ikatan eksiton GaN yang hanya sekitar 21 meV. Karakteristik optik ini mampu menghasilkan emisi eksiton pada panjang gelombang daerah ultraviolet berefisiensi tinggi pada suhu ruang. Disamping itu, ZnO memiliki stabilitas kimiawi, stabilitas termal dan stabilitas mekanik yang tinggi berkaitan dengan titik leleh yang cukup tinggi (1975°C) [4].

Secara umum sintesis nanopartikel dapat dilakukan dengan dua metode, yaitu metode *top-down* dan metode *bottom-up*. Salah satu metode *bottom-up* yang dilakukan dalam paper ini adalah metode hidrotermal [5,6]. Proses hidrotermal terjadi pada suhu dan tekanan tertentu, sehingga kecepatan reaksi meningkat sehubungan dengan meningkatnya solubilitas bahan dalam reaktor.

Sintesis hydrothermal adalah sebuah proses pembentukan kristal bahan keramik melalui reaksi fase tunggal atau heterogen dalam sebuah media cairan pada suhu ($T > 25^{\circ}\text{C}$) dan tekanan ($P > 100\text{kPa}$). Ketika sebuah pelarut (dan zat terlarut) dipanaskan, maka proses sintesis berlangsung pada tekanan saturasi uap tersebut pada suhu dan komposisi larutan. Beberapa keuntungan metode hydrothermal dibandingkan dengan teknologi lain dalam preparasi serbuk nanopartikel adalah: (a) nanopartikel langsung terbentuk dari larutan, (b) bahan yang terbentuk berupa anhydrous, kristal atau amorph, tergantung pada temperatur, (c) kontrol ukuran partikel melalui suhu hydrothermal, (d) kontrol bentuk partikel dari prekursor awal, (e) kontrol stoikiometri kimiawi, (f) bahan yang dihasilkan sangat reaktif saat proses sintering, (g) dalam kebanyakan kasus serbuk yang dihasilkan tidak memerlukan proses penggerusan dan kalsinasi, (h) proses sintesis dapat dilakukan pada suhu rendah, (i) selain preparasi bahan anorganik dapat juga digunakan untuk preparasi komposit dan hibrid: campuran antara organik dan anorganik, (j) dapat digunakan untuk preparasi bahan yang memiliki tekanan uap yang tinggi [7].

Faktor penting yang diperhatikan dalam disain sintesis nanopartikel dengan metode hydrothermal adalah komposisi bahan dan katalis yang berdampak pada volume total reaktor (pelarut, prekursor dan katalis) dan sisa ruang kosong dalam reaktor sehingga diperoleh tekanan yang optimum selama proses reaksi pada suhu tertentu. Penentuan volume pelarut dapat dilakukan berdasarkan persamaan berikut:

$$vol_{\text{pelarut}} (\text{cc}) = \frac{m (\text{gr})}{Mr (\frac{\text{gr}}{\text{mol}})} \times \frac{1000}{\text{Molar} (\frac{\text{mol}}{\text{cc}})} \quad (1)$$

dimana m dan Mr adalah masing-masing massa (gr) dan berat molekul (gr/mol) zat terlarut. Dalam penelitian ini, prekursor yang digunakan adalah *zinc asetat dihidrat*, pelarut *ethanol* dan katalis NaOH. Dalam penelitian sebelumnya telah dilakukan sintesis nanopartikel ZnO dengan perbandingan molar *zinc asetat dihidrat* : NaOH = 1:3 (*zinc asetat dihidrat* =0,3 M, dan NaOH = 0,9 M) dengan volume total 16,91 cc [8]. Untuk mengamati efek tekanan selama proses hydrothermal melalui perubahan volume total reaktor, maka dalam paper ini dilakukan variasi molaritas antara *zinc asetat dihidrat* dan NaOH. Molaritas *zinc asetat dihidrat* dipilih sebesar 0,008 M dan molaritas NaOH dipilih sebesar 0,5 M. Hal ini dilakukan dengan memperhatikan beberapa pertimbangan antara lain: (1) volume total masih dibawah tiga perempat volume reaktor, (2) untuk bahan organik, massa maksimum prekursor dalam reaktor dengan volume 100 mL adalah 0,4 gram, sedangkan untuk bahan anorganik memiliki massa maksimum 4 gram (10 kali lebih besar dibandingkan dengan bahan organik).

2. METODE PENELITIAN

Beberapa bahan yang digunakan adalah *zinc acetate dehydrate* ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$), *sodium hydroxide* (NaOH), *ethanol (ethyl alcohol)* (CH_3CH_2OH) dan *n-hexane*. Perbandingan molaritas, massa zat terlarut, katalis dan volume pelarut dalam dilihat dalam **TABEL 1**.

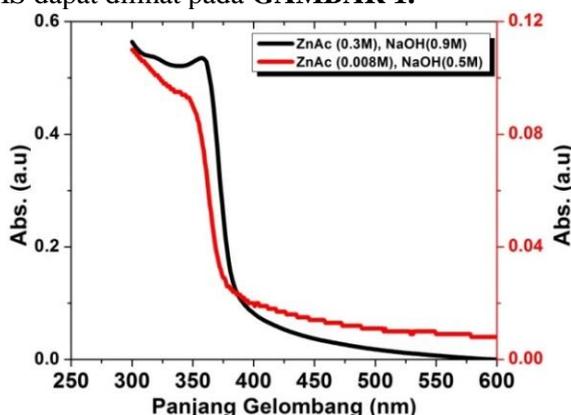
TABEL 1. Perbandingan molaritas, massa zat terlarut, katalis dan volume pelarut.

No	Bahan	Molar (M)	Massa (gr)	Volume (cc)
1	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	0,3	0,2	14,5
	NaOH	0,9	0,1	2,41
2	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	0,008	0,070	40
	NaOH	0,5	0,4	20

Nanopartikel ZnO disintesis pada pH 10, suhu 100°C selama 5 jam. Bahan *zinc acetate dehydrate* dilarutkan dalam ethanol (Larutan I), dan bahan NaOH dilarutkan dalam ethanol (Larutan II). Larutan II ditetaskan ke dalam reaktor yang berisi larutan I hingga pH mencapai 10 dan diaduk selama 15 menit. Reaktor dimasukkan ke dalam furnace dan dipanaskan pada suhu 100 °C selama 5 jam, dan didinginkan hingga mencapai suhu ruang. Endapan yang terbentuk, kemudian dicuci dengan menggunakan *n-hexane*, diikuti dengan proses sentrifugasi. Nanopartikel yang terbentuk diredispersi dalam ethanol dan dilakukan pengukuran UV-VIS dan TEM. Selanjutnya, nano partikel disintering pada suhu 150°C selama 0,5 jam dan dikarakterisasi dengan pengukuran *X-Ray Diffraction* (XRD).

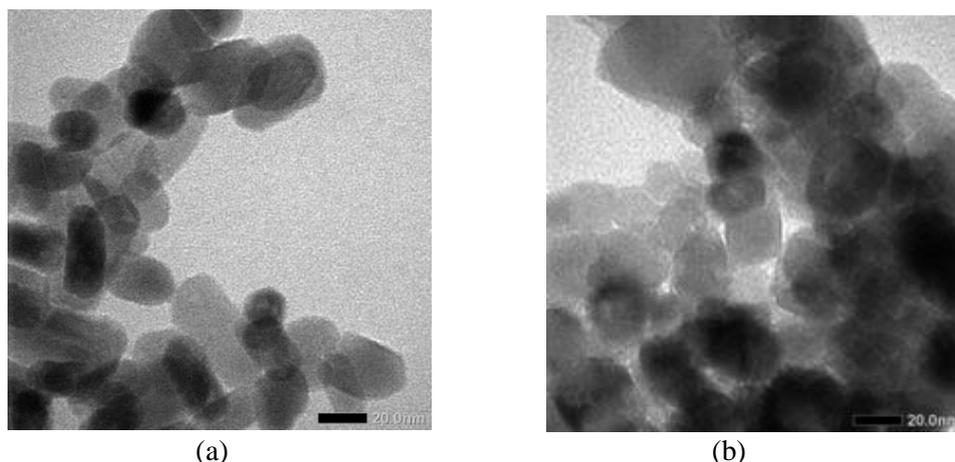
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengukuran UV-VIS dapat dilihat pada **GAMBAR 1**.



GAMBAR 1. Kurva absorbansi nanopartikel ZnO dengan variasi molar yang disintesis dengan metode hidrothermal pada pH=10, suhu 100°C selama 5 jam.

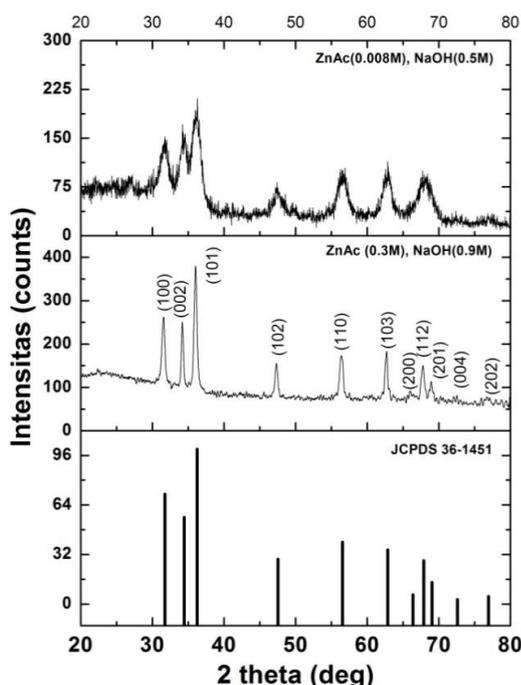
Dari hasil perhitungan dengan menggunakan persamaan $E_g = 1240 \times 10^{-9} / \lambda_{cutoff} (nm)$, diperoleh *band-gap* nanopartikel ZnO sampel 1 (perbandingan molar 0,3:0,9) sebesar 3,23 eV, dan *band gap* nanopartikel ZnO sampel 2 (perbandingan molar 0,008:0,5) sebesar 3,27 eV. Secara kuantitatif *band gap kedua sample* ini tidak memiliki perbedaan yang signifikan. Hal ini mengindikasikan bahwa nanopartikel yang terbentuk mendekati homogenitas yang baik. Nilai *band-gap* yang diperoleh dalam penelitian ini hampir sama dengan *band-gap* yang diperoleh oleh K. L. Foo, yaitu sebesar 3,25 sampai dengan 3,28 eV [6].



GAMBAR 2. Hasil pengukuran TEM nanopartikel ZnO dengan variasi molar yang disintesis dengan metode hidrotermal pada suhu $100^{\circ}\text{C} \times 5$ jam, pH = 10. (a). sampel 1, molaritas ZnAc (0.3M) dan NaOH (0.9M), dan (b). sampel 2, molaritas ZnAc (0.008M) dan NaOH (0.5M).

Hasil pengukuran TEM sampel nanopartikel ZnO dapat dilihat pada **GAMBAR 2**. Dari hasil pengukuran TEM dapat dilihat bahwa nanopartikel sampel 1 lebih cenderung memiliki morfologi nanorod dengan dimensi $15 \text{ nm} \times 21 \text{ nm}$, sedangkan sampel 2 memiliki morfologi kubus dengan ukuran $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$. Secara keseluruhan hasil pengukuran TEM menghasilkan nanopartikel yang lebih homogen.

Hasil pengukuran XRD sampel nanopartikel ZnO dapat dilihat pada **GAMBAR 3**. Secara umum, pola XRD nanopartikel ZnO bersesuaian dengan data JCPDS 36-1451. Pola XRD menunjukkan bahwa nanopartikel yang terbentuk memiliki fase polikristalin dengan struktur *hexagonal wurtzite*. Sampel dengan perbandingan molar 0,008 : 0,5 memiliki pola XRD yang lebih amorph dibandingkan dengan sampel pada perbandingan molar 0,3 : 0,9. Hal ini menunjukkan bahwa proses pembentukan kristal pada perbandingan molar 0,008:0,5 lebih lambat dibandingkan dengan pada 0,3:0,9.



GAMBAR 3. Grafik XRD nanopartikel ZnO dengan variasi molar yang disintesis dengan metode hidrotermal pada suhu $100^{\circ}\text{C} \times 5$ jam, pH = 10.

Hal ini dapat dianalisa dari segi volume total pelarut dan zat terlarut dalam reaktor hidrothermal. Berdasarkan **TABEL 1** dapat dilihat bahwa molaritas *zinc acetate* sebesar 0,3 M dengan volume total 16,91 cc yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan molaritas *zinc acetate* sebesar 0,008 M dengan volume total 60 cc. Volume total pada perbandingan molar 0,008:0,5 adalah 60 cc (melebihi 50% kapasitas reaktor hidrothermal), sedangkan volume total pada perbandingan molar 0,3:0,9 adalah 16,91 cc (hanya mengisi sekitar 17 % volume reaktor hidrothermal). Volume ini akan menyisakan ruang reaksi yang semakin kecil, yang berdampak pada pengurangan tekanan dalam reaktor hingga penurunan solubilitas bahan ZnO. Proses pembentukan kristal nanopartikel ZnO melalui reaksi fase tunggal atau heterogen dalam pelarut ethanol pada suhu ($T = 100^{\circ}\text{C}$) dan komposisi larutan di atas, tidak maksimum oleh karena rendahnya tekanan saturasi uap yang dimiliki.

Pola XRD yang dihasilkan dalam penelitian ini, masih lebih baik jika dibandingkan dengan hasil yang dilaporkan oleh Kl. Foo, dkk. [6]. Intensitas puncak (101) lebih tinggi dibandingkan dengan intensitas puncak (002) dan bersesuaian dengan data JCPDS, sedangkan dalam penelitian K.L. Foo, dkk., diperoleh bahwa intensitas puncak (002) lebih tinggi dibandingkan dengan intensitas puncak (101).

4. SIMPULAN

Nanopartikel ZnO yang disintesis pada $\text{pH} = 10$, suhu 100°C selama 5 jam dengan perbandingan molar 0,3:0,9 memiliki karakteristik yang lebih baik dibandingkan dengan sampel pada perbandingan 0,008:0,5. Secara umum nanopartikel ZnO memiliki fase polikristalin dengan struktur *hexagonal wurtzite*. Perbedaan kualitas kristal nanopartikel yang dihasilkan diakibatkan oleh adanya perbedaan volume total bahan dan pelarut dalam reaktor, sehingga solubilitas bahan akan berkurang terhadap penurunan tekanan uap saturasi.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kepada Universitas Padjadjaran, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) dan Departemen Fisika FMIPA Unpad Bandung.

DAFTAR ACUAN

- [1]. Bacaksiz E, Parlak M, Tomakin M, Özcelik A, Karakiz M, and Altunbas M. The effect of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films. *J. Alloy. Compd.* 466 (2008), p. 447–450.
- [2]. Wang J, Cao J, Fang B, Lu P, Deng S and Wang H. Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids. *Mater. Lett.* 59 (2005), p. 1405–1408.
- [3]. Mohammad Vaseem, Ahmad Umar, Yoon-Bong Hahn, *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, Texas, American Scientific Publishers, 2010, p. 1–36
- [4]. M. D. McCluskey, S. D. Jokela, Defect in ZnO, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009), p. 1-13.
- [5]. Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska and Teofil Jesionowski. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials*. 7(2014), p. 2833-2881.
- [6]. K.L. Foon, M.Kashif,U.Hashim,Wei-WenLiu, Effect of different solvents on the structural and optical properties of zinc oxide thin films for optoelectronic applications. *Ceramics International*. 40(2014), p. 753–761.
- [7]. Dawson W J 1988, Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 67, No. 10, pp. 1673-1678, 1988

- [8]. T. Saragi, M. Oktaviani, Y.R. Purba, S. A Dhiya U, Risdiana, A. Bahtiar, Kontrol ukuran kristal nanopartikel ZnO yang disintesis dengan metode hidrotermal, Prosiding Pertemuan Ilmiah XXIX HFI Jateng & DIY, 25 April 2015, p. 219-221.