

FABRIKASI NANOROD SENG OKSIDA (ZnO) MENGGUNAKAN METODE SOL-GEL DENGAN VARIASI KONSENTRASI POLYETHYLENE GLYCOL DAN WAKTU TUNDA EVAPORASI AMONIA

Akhmad Herman Yuwono dan Hasriardy Dharma

Departemen Metalurgi dan Material Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI Depok 16424
E-mail: ahyuwono@metal.ui.ac.id

Intisari

Seng oksida (ZnO) adalah salah satu material semikonduktor yang banyak digunakan dalam aplikasi katalitik, elektronik dan optoelektronik. Pada penelitian ini, ZnO nanorods telah berhasil disintesis menggunakan metode sol-gel dengan campuran ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), NH_4OH , dan polyethylene glycol (PEG). Variasi pada konsentrasi PEG dan penahanan laju evaporasi amoniak pada larutan telah dilakukan dan nanorod ZnO yang dihasilkan dikarakterisasi dengan XRD dan SEM untuk menginvestigasi perbedaan diameter, morfologi dan tingkat nanokristalinitas nanorod ZnO. Penambahan PEG dari 1 hingga 3 gram pada larutan meningkatkan ukuran diameter rata-rata nanorods dari 157 menjadi 464 nm. Namun demikian tidak didapatkan adanya peningkatan ukuran nanokristalit ZnO di dalam struktur solid nanorod tersebut. Pada variasi waktu tunda evaporasi amonia selama 1 dan 2 jam, terjadi penurunan diameter nanorod menjadi 410 dan 328 nm, sebagai perbandingan terhadap diameter nanorod ZnO tanpa proses penundaan evaporasi ammonia yang mencapai 464 nm. Sebaliknya, besar kristalit di dalam struktur nanorod ZnO bertambah dari 121,49 menjadi 166,59 nm sejalan dengan penambahan waktu tunda evaporasi ammonia dari 1 hingga 2 jam, sebagai perbandingan terhadap ukuran kristalit nanorod ZnO tanpa proses penundaan evaporasi ammonia yang hanya mencapai 94,77 nm.

Kata kunci : Nanorod ZnO, Konsentrasi PEG, Waktu tunda evaporasi, Kristalinitas

Abstract

Zinc oxide (ZnO) is one of semiconductor materials which has been widely used for catalytic, electronic and optoelectronic applications. In the present research, ZnO nanorod has been successfully synthesized through a sol-gel method using ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), NH_4OH , and polyethylene glycol (PEG) precursors. Variation in PEG concentration and ammonia evaporation delay time were performed and the resulting ZnO nanorods were characterized by XRD and SEM to investigate the difference in diameter, morphology and nanocrystallinity. It was revealed that the addition of PEG concentration from 1 to 3 grams has increased the average diameter of ZnO nanorods from 157 to 464 nm. However, there was no an increase in the crystallite size on those nanorod solid structures. The ammonia evaporation delay time from 1 to 2 hours has resulted in a decrease in the average diameter of ZnO nanorods from 410 to 328 nm, in comparison to those of without evaporation delay time which can reach up to 464 nm. By contrast, the average crystallite size of ZnO phase in the nanorod structures has increased from 121.49 to 166.59 nm when the evaporation delay time was prolonged from 1 to 2 hours, as compared to those of without evaporation delay time which can only reach 94.77 nm in size.

Keywords : ZnO nanorods, PEG concentration, Evaporation delay time, Crystallinity

PENDAHULUAN

Seng oksida (ZnO) adalah salah satu semikonduktor yang telah diteliti secara luas. Material ini memiliki energi celah pita langsung (*direct band gap*) yang lebar sebesar 3,37 eV^[1] serta emisi ultra-violet (UV) yang kuat disebabkan tingginya

energi ikatan eksiton sebesar 60 meV pada temperatur ruang, yang jauh lebih tinggi dibandingkan galium nitrida (25 meV)^[2], yang membawa potensi yang sangat besar untuk aplikasi laser semikonduktor UV-biru^[3], dioda pemancar cahaya^[4,5,6] dan divais-divais optoelektronik lainnya. ZnO juga telah banyak digunakan sebagai

material pigmen, aditif pada karet, sensor gas dan varistor [7,8]. Terkait dengan pencarian sumber energi alternatif yang dapat diperbaharui, murah dan ramah lingkungan telah dipertimbangkan penggunaan ZnO di dalam sel surya tersensitasi zat pewarna (*dye sensitized solar cell*, DSSC). Dvais ini menggunakan prinsip elektrokimia sederhana yang meniru efek fotosintesis daun hijau, yaitu proses penangkapan energi foton pada skala molekuler untuk selanjutnya dikonversi menjadi energi listrik.

Dalam suatu sistem DSSC, interaksi antara zat pewarna dan partikel semikonduktor oksida menentukan proses konversi energi cahaya menjadi energi listrik. Telah diketahui bahwa dengan semakin dibuat kecilnya ukuran suatu material hingga skala nanometer maka rasio antara permukaan terhadap volume (*surface to volume ratio*) akan semakin besar dan peluang interaksinya dengan lingkungan sekeliling akan semakin tinggi. Material yang paling sering digunakan di DSSC adalah nanopartikel TiO₂. Namun demikian, saat ini seng oksida (ZnO) dipertimbangkan sebagai alternatif pengganti TiO₂ karena beberapa kelebihan yang dimilikinya, antara lain posisi pita valensi yang tepat berada di bawah pita konduksi (*direct band gap*) sehingga memungkinkan eksitasi elektron yang lebih cepat pada saat absorpsi energi foton DSSC di bawah penyinaran cahaya matahari dibandingkan dengan TiO₂ yang memiliki karakteristik sebagai *indirect band gap semiconductor*. Selain itu, ZnO dapat difabrikasi melalui berbagai teknis sintesis sederhana untuk memperoleh variasi bentuk morfologi, di antaranya nanostruktur yang vertikal (*nanorod*).

Struktur nanorod berbentuk seperti pipa pejal ini berpotensi memberikan sifat elektronik unik yang dinamakan "*ballistic transport*" yang mampu menghilangkan hamburan elastik yang sehingga pergerakan elektron menjadi lebih efisien. Kondisi ini diharapkan mampu

meningkatkan kemampuan DSSC. Oleh sebab itu dirasakan pentingnya suatu penelitian yang mampu mensintesis nanorod ZnO yang sesuai untuk aplikasi DSSC ini, yaitu tumbuh langsung secara terarah dan uniform di atas permukaan substrat kaca konduktif. Di antara teknik-teknik fabrikasi nanorod ZnO, metode deposisi kimiawi basah dan hidrotermal dipandang paling menguntungkan karena mudah dalam kontrol proses, pertumbuhan kristalit ZnO dapat diperoleh pada temperatur rendah, tidak memerlukan peralatan canggih yang mahal dan potensi produksi dalam skala besar. Terkait dengan hal-hal di atas, dalam penelitian ini ingin diketahui pengaruh parameter proses sol-gel berupa variasi konsentrasi polyethylene glycol (PEG) dan waktu tahan kondensasi amonium hidroksida (NH₄OH) terhadap diameter, morfologi dan tingkat nanokristalinitas nanorod ZnO.

PROSEDUR PERCOBAAN

Proses sintesis nanorod ZnO dimulai dengan persiapan Larutan 1 yaitu dengan pelarutan precursor *zinc nitrate tetrahydrate* sebanyak 5.23 gram (Zn(NO₃)₂.4H₂O) ke dalam 100 ml air suling di dalam wadah Erlenmeyer yang dilanjutkan dengan pengadukan secara seksama dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam untuk memperoleh larutan yang homogen. Pada saat yang sama di wadah yang lain dilakukan pembuatan Larutan 2 yang diperoleh dari variasi pengenceran polyethylene glycol (PEG) sebanyak 1, 2 dan 3 gram di dalam 50 ml air. Proses pengadukan dilakukan minimal 20 menit hingga seluruh PEG terlarut sempurna. Ke dalam Larutan 2 yang homogen ini selanjutnya ditambahkan 0,15 mol NH₄OH dan diadukan selama 10 menit.

Selanjutnya Larutan 2 ini diteteskan ke dalam Larutan 1 secara bertahap diiringi dengan pengadukan. Penambahan larutan 2 ini dilakukan hingga larutan campuran mencapai pH ~10,5. Sesaat setelah kondisi

keasaman ini diperoleh, proses pengadukan dipercepat diiringi dengan pemanasan larutan campuran mencapai temperatur 75 °C selama 2 jam sehingga diperoleh endapan berwarna putih pucat. Pada tahapan pemanasan ini, wadah larutan campuran ini sengaja dibiarkan terbuka untuk memberikan kesempatan terjadinya evaporasi amoniak (NH₃). Pembentukan nanostruktur ZnO mulai terjadi pada 1 jam pertama, ditandai dengan berubahnya larutan campuran yang bening menjadi berwarna keputihan (*milky*). Endapan sepenuhnya terbentuk pada jam ke-2 untuk kemudian disaring dan dibilas menggunakan etanol dan aquadest sebanyak 3 kali sebagai cara untuk menetralkan ion-ion yang tersisa dari proses pencampuran larutan. Bubuk putih nanorod ZnO ini selanjutnya dikeringkan di dalam oven pada temperatur 60 °C selama minimal 12 jam. Variasi dalam sintesis nanorod ZnO juga dilakukan dengan menempuh rute yang berbeda pada saat pemanasan larutan campuran dimana evaporasi NH₃ sengaja ditunda dengan menutup wadah selama 1 dan 2 jam, untuk selanjutnya dilakukan pemanasan pada 75 °C dengan membuka penutup wadah hingga diperolehnya endapan putih.

Prosedur selanjutnya sama dengan sampel tanpa penundaan evaporasi NH₃. Karakterisasi nanorod ZnO dilakukan dengan mikroskop elektron (SEM, LEO 420i) dan difraksi sinar x (Phillips X-ray diffractometer dengan radiasi Cu-K α λ = 1.54056 Å). Tingkat kristalinitas nanorod ZnO dilakukan dengan mengukur pelebaran (*broadening*) puncak difraksi dari sampel dengan persamaan Scherrer^[9]:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

dimana t adalah ukuran kristal rata-rata, λ adalah panjang gelombang X-ray, θ adalah sudut difraksi dan B adalah pelebaran berdasarkan *full-width at half maximum* (FWHM) puncak difraksi dalam

satuan radian. Dalam pengolahan data XRD ini dilakukan pemisahan *broadening* akibat instrumen dari *broadening* yang dihasilkan oleh regangan dan besar kristalit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Efek Variasi Konsentrasi PEG

Gambar 1 adalah foto SEM dengan perbesaran 7500 X untuk nanorod ZnO dengan variasi penambahan PEG sebanyak 1, 2 dan 3 gram dengan waktu evaporasi NH₃ konstan selama proses sintesis kimiawi basah. Berdasarkan analisis citra, dapat diketahui bahwa diameter rata-rata nanorod ZnO untuk ketiga sampel dengan masing-masing urutan tersebut di atas adalah sebesar 157, 300 dan 464 nm. Pertumbuhan nanorod ZnO sebagai hasil reaksi (Zn(NO₃)₂.4H₂O dan NH₄OH terkait dengan peran PEG sebagai pemicu pembentukan *microglobule* yang akan bertindak sebagai *template*^[10]. Penambahan PEG ke dalam larutan campuran memberikan efek penyerapan dan pengarahan (*alignment*) aktivitas kinetika prekursor secara anisotropis mengikuti struktur rantai polimer PEG^[10]. Terkait dengan meningkatnya diameter nanorod ZnO dari 157 menjadi 464 nm sebagai hasil penambahan PEG sebesar 1 hingga 3 gram, hasil yang diperoleh dalam penelitian ini mengkonfirmasi penelitian yang telah dilakukan oleh Zhengquan^[10] dimana penambahan PEG akan meningkatkan proses *intertwisting* yang menghasilkan nanorod ZnO dengan diameter lebih besar. Dalam penelitian ini juga didapatkan bahwa penambahan 3 gram PEG adalah kondisi paling optimal untuk pembentukan nanorod ZnO yang relatif seragam karena peningkatan lebih lanjut jumlah PEG ke dalam prekursor sebesar 5 gram membuat larutan campuran (Zn(NO₃)₂.4H₂O dan NH₄OH tidak bereaksi menghasilkan nanorod ZnO, ditandai larutan tetap bening dan tidak ditemukan endapan hingga proses

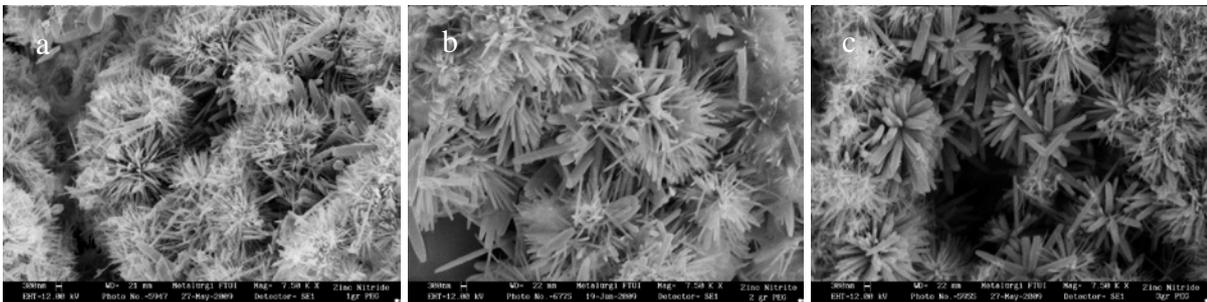
pemanasan pada 75 °C berakhir setelah 2 jam.

Untuk mengkonfirmasi fasa inorganik sampel ZnO yang terbentuk dan tingkat kristalinitas yang dihasilkan, pengujian difraksi sinar x dilakukan untuk sample dengan penambahan PEG sebesar 1 dan 3 gram. Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa puncak-puncak difraksi yang jelas pada sudut 2θ sebesar 32,05; 34,71; 36,53; 47,72; 56,75 dan 63,26 adalah bersesuaian dengan bidang kristal (100), (002), (101), (102), (110) dan (103) dari wurtzite ZnO.

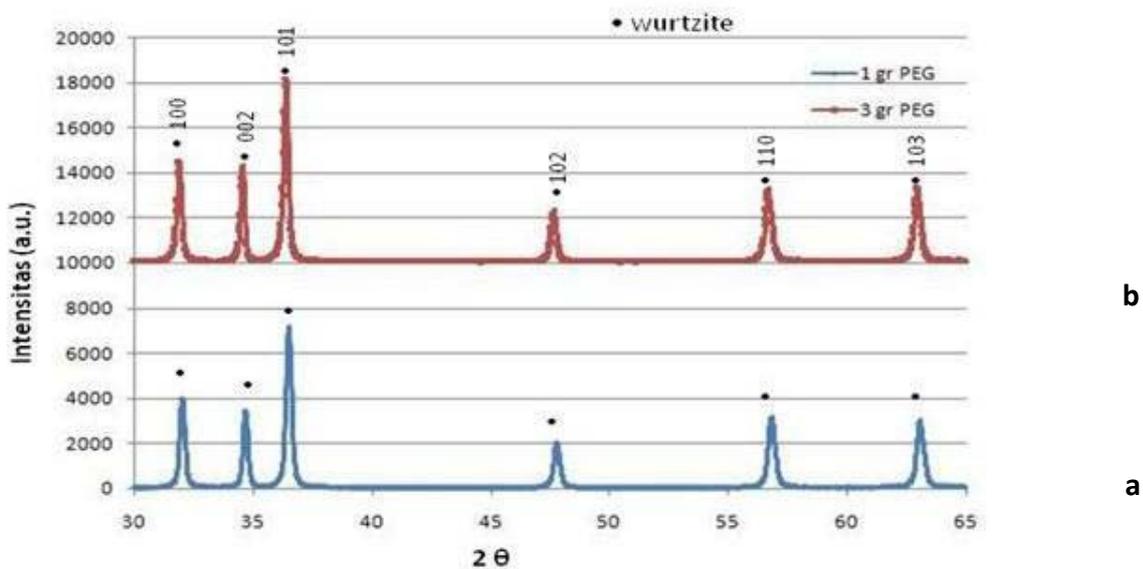
Untuk mengetahui besar kristalit ZnO yang terdapat pada masing-masing sampel maka data hasil uji XRD dianalisis lebih lanjut untuk memperoleh nilai *full-width at*

half maximum (FWHM) pada puncak-puncak difraksi tersebut yang kemudian diolah dengan persamaan Scherrer ^[11].

Perlu dicatat bahwa selama pengolahan data XRD ini telah dilakukan pembuangan efek pelebaran difraksi *broadening* yang disebabkan oleh kontribusi instrumen. Hasil analisis memberikan besar ukuran kristalit ZnO pada masing-masing ZnO dengan penambahan PEG 1 dan 3 gram adalah 95,42 dan 94,77 nm. Dari hasil ini dapat dilihat bahwa penambahan PEG dari 1 hingga 3 gram tidak memberikan efek peningkatan ukuran yang signifikan terhadap pertumbuhan nanokristalit ZnO yang berada di dalam struktur solid nanorod ZnO itu sendiri.



Gambar 1. Foto SEM nanorod ZnO hasil reaksi sol-gel ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dan NH_4OH dengan penambahan: (a) 1 gr; (b) 2 gr dan (c) 3 gr PEG



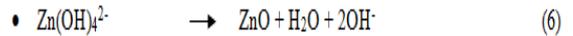
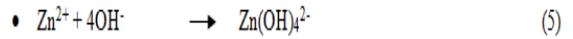
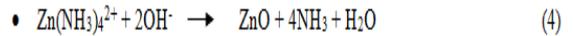
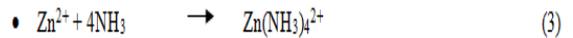
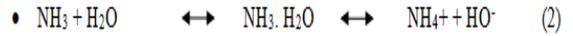
Gambar 2. Hasil pengujian XRD nanorod ZnO hasil reaksi sol-gel ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dan NH_4OH dengan penambahan: (a) 1 gr dan (b) 3 gr PEG

Efek Waktu Tunda Evaporasi NH₃

Gambar 3 menunjukkan hasil foto SEM untuk sampel nanorod ZnO dengan penambahan 3 gram PEG tanpa penundaan evaporasi NH₃ (sampel a) dan dengan penundaan evaporasi NH₃ selama 1 jam (sampel b) dan 2 jam (sampel c). Dari observasi pada keseluruhan area pengamatan dapat diketahui bahwa sampel b dan c memberikan distribusi struktur nanorod yang lebih seragam daripada sampel a. Analisis citra terhadap gambar-gambar tersebut memberikan data diameter rata-rata nanorod ZnO untuk ketiga sampel dengan masing-masing urutan tersebut di atas adalah sebesar 464, 410 dan 328 nm.

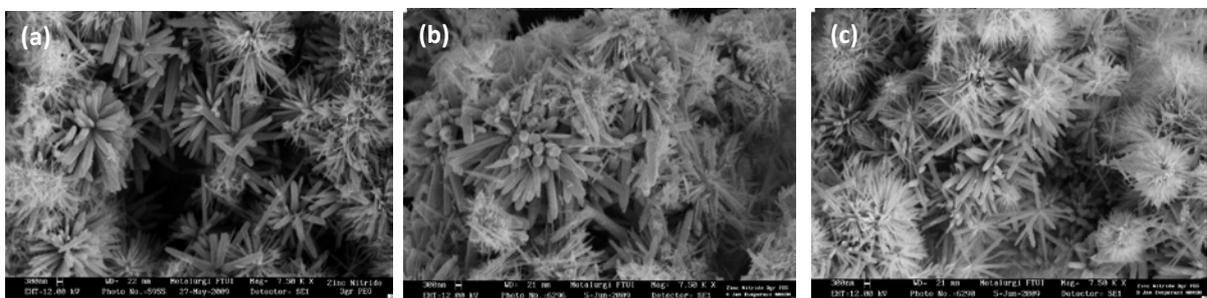
Penundaan laju evaporasi NH₃ menghasilkan nanorod ZnO dengan diameter yang lebih kecil dibandingkan tanpa penundaan. Dengan memperpanjang waktu penundaan, efek pengecilan diameter nanorod tersebut semakin signifikan. Hasil ini dapat dikaitkan dengan mekanisme yang terjadi pada prekursor zinc nitrate dan ammonium hidroksida.

Secara umum reaksi antara prekursor Zn(NO₃)₂·4H₂O dan NH₄OH dalam sintesis nanorod ZnO ini adalah sebagai berikut [12]:



Hongxia^[12] melaporkan bahwa penundaan laju evaporasi NH₃ dari prekursor campuran (Zn(NO₃)₂·4H₂O dan NH₄OH memberikan kesempatan interaksi antara Zn(NH₃)₄²⁺ dan inti-inti ZnO yang lebih lama, menghasilkan ZnO *nanorods* dengan ukuran yang optimal dan distribusi yang merata. Dalam hasil investigasinya, Banerjee^[13] menyatakan bahwa dengan menahan laju evaporasi ammonia, maka akan lebih banyak terdapat zat pembasa tersebut di dalam larutan yang masih bereaksi dengan garam logam (zinc nitrate) sehingga dihasilkan nanorod ZnO dengan diameter yang lebih kecil namun memanjang.

Pengujian difraksi sinar-x dilakukan pada ketiga sampel tersebut dan mengkonfirmasi bahwa fasa inorganik yang terbentuk adalah wurtzite ZnO, sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 4.

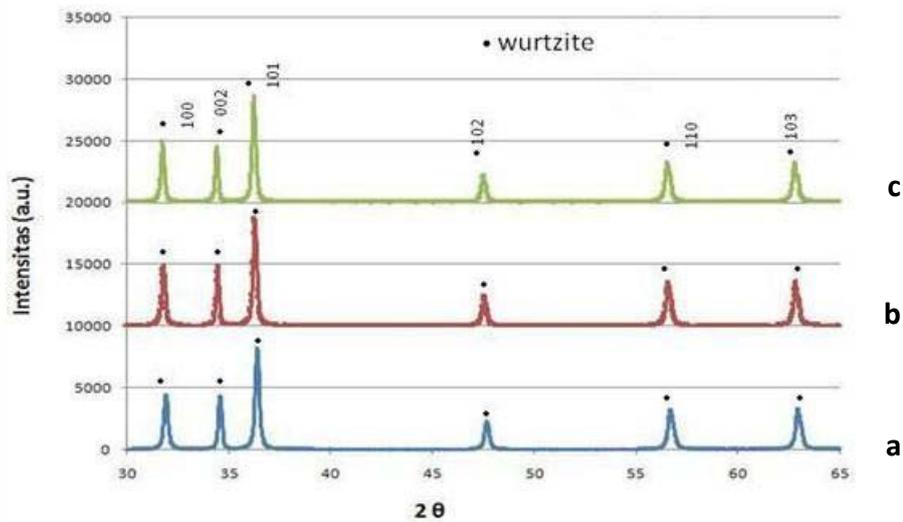


Gambar 3. Foto SEM nanorod ZnO hasil reaksi sol-gel (Zn(NO₃)₂·4H₂O dan NH₄OH dengan 3 gram PEG pada kondisi: (a) tanpa penundaan evaporasi NH₃; (b) penundaan evaporasi NH₃ selama 1 jam dan (c) penundaan evaporasi NH₃ selama 2 jam

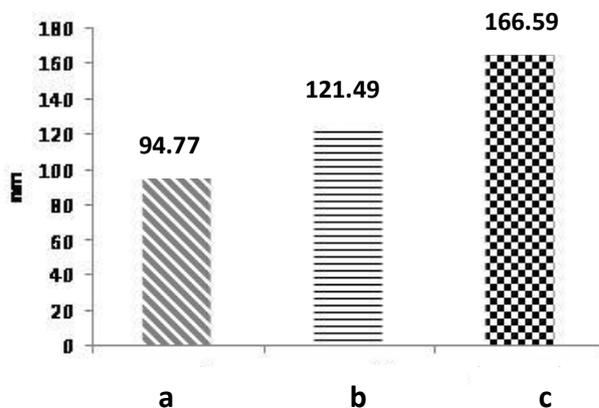
Analisis pengukuran besar kristalit nanorod ZnO dengan persamaan Scherrer memberikan hasil sebesar 94,77; 121,49 dan 166.59 untuk sampel nanorod ZnO dengan penambahan 3 gram PEG tanpa penundaan evaporasi NH₃ (sampel a) dan dengan penundaan evaporasi NH₃ selama 1 jam (sampel b) dan 2 jam (sampel c), seperti ditunjukkan oleh Gambar 5 berikut.

Hasil ini menarik untuk diamati karena memberikan kecenderungan yang berbeda

dibandingkan dengan penurunan diameter nanorod ZnO sebagai efek proses penundaan laju evaporasi NH₃. Peningkatan ukuran kristalit yang berada dalam struktur nanorod ZnO ini dimungkinkan karena terdapatnya kesempatan bagi inti-inti ZnO sebagai hasil reaksi prekursor Zn(NO₃)₂.4H₂O dan NH₄OH untuk tumbuh lebih besar dalam konstrain diameter yang lebih kecil.



Gambar 4. Hasil pengujian XRD nanorod ZnO hasil reaksi sol-gel (Zn(NO₃)₂.4H₂O dan NH₄OH dengan 3 gram PEG pada kondisi: (a) tanpa penundaan evaporasi NH₃; (b) penundaan evaporasi NH₃ selama 1 jam dan (c) penundaan evaporasi NH₃ selama 2 jam



Gambar 5. Hasil pengukuran besar kristalit nanorod ZnO hasil reaksi sol-gel (Zn(NO₃)₂.4H₂O dan NH₄OH dengan 3 gram PEG pada kondisi: (a) tanpa penundaan evaporasi NH₃; (b) penundaan evaporasi NH₃ selama 1 jam dan (c) penundaan evaporasi NH₃ selama 2 jam

KESIMPULAN

Sintesis nanorod ZnO telah berhasil dilakukan dengan metode sol-gel menggunakan prekursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan NH_4OH pada temperatur yang relatif rendah, yaitu 75°C . Penambahan PEG ke dalam prekursor campuran dari 1 hingga 3 gram memberikan efek peningkatan diameter nanorod ZnO dari 157 menjadi 464 nm, namun tidak memberikan efek terhadap perbedaan ukuran nanokristalit di dalam struktur nanorod itu sendiri, dimana ukuran nanokristalit tetap konstan sekitar 94-95 nm seiring dengan penambahan PEG tersebut. Pada proses sintesis nanorod ZnO dengan penambahan PEG sebesar 3 gram, penundaan laju evaporasi NH_3 selama 1 dan 2 jam, memberikan efek terhadap penurunan diameter nanorod menjadi 410 dan 328 nm, sebagai perbandingan dengan diameter nanorod ZnO tanpa proses penundaan evaporasi NH_3 yang mencapai ukuran sebesar 464 nm. Hal ini terkait dengan interaksi yang lebih lama antara spesies intermediate $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ dan inti-inti ZnO. Di sisi lain hal ini juga memberikan kesempatan bagi inti-inti ZnO sebagai hasil reaksi prekursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan NH_4OH untuk tumbuh lebih besar dalam konstrain diameter yang lebih kecil, yang memberikan efek peningkatan ukuran nanokristalit sebesar 121,49 dan 166,59 nm untuk sampel dengan 1 dan 2 jam penundaan waktu evaporasi NH_3 , sebagai perbandingan terhadap nanokristalit ZnO tanpa proses penundaan evaporasi NH_3 yang hanya mencapai ukuran sebesar 94,77 nm.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] R.E. Service, "Materials Science-Will UV lasers beat the blues," *Science*, 276, 895 (1997).
- [2] C.M. Jin, A. Tiwari and R.J. Narayan, *J.Appl.Phys.* 98, 083707 (2005).
- [3] M.Huang, S.Mao, H.Feick, HQ. Yan, Y.Y. Wu, H.Kind, E.Weber, R.Russo

and P.D. Yang, *Science*, 292, 1897 (2001).

- [4] Y.R. Ryu, T.. Lee, J.A. Lugauban, H.W. White, B.J. Kim, Y.S. Park and C.J. Youn, *Appl. Phys. Lett.* 88, 241108 (2006).
- [5] S.H. Park, S.H. Kim and S.W. Han, *Nanotechnology*, 18, 055608 (2007).
- [6] Z.P. Wei, Y.M. Lu, D.Z.Shen, Z.Z. Zhang, B.Yao, B.H. Li, J.Y. Zhang, D.X. Zhao, X.W.Fan and Z.K. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 90, 042113 (2007).
- [7] F.Demangeot, V.Paillard and P.M. Chassaing, *Appl. Phys. Lett.* 88, 071921 (2006).
- [8] Y.H. Choo, J.Y. Kim and H.S. Kwack, *Appl. Phys. Lett.* 89, 201903 (2006).
- [9] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley Reading, Massachusetts (1978).
- [10] Z. Xingfu, American Chemical Society, Nanjing University, 2006.
- [11] L. Zhengquan, Y.Xiong, Y. Xie, *Inorganic Chemistry-University of Science and Technology of China* (2003).
- [12] Z. Hongxia, *Preparation of ZnO Nanorods through Wet Chemical Method*. Elsevier: Harbin Engineering „University (2007).
- [13] D. Banerjee, *Large Hexagonal Arrays of Aligned ZnO Nanorods*. Material Science and Processing: Boston College (2004).

RIWAYAT PENULIS

Akhmad Herman Yuwono lahir di Jakarta, 25 Juni 1970. Menamatkan pendidikan sarjana di bidang metalurgi di Universitas Indonesia pada tahun 1994. Menamatkan *master* di bidang Philosophy Engineering di University Cambridge (UK) pada tahun 1998. Menamatkan PhD di bidang *material science* di National University, Singapore (NUS) pada tahun 2007. Saat ini aktif bekerja sebagai dosen di Departemen Teknik Metalurgi dan Material Universitas Indonesia, Depok.