



UNIVERSITAS INDONESIA

PENGARUH VARIASI TEMPERATUR PROSES PASCA-
HIDROTERMAL TERHADAP KRISTALINITAS
NANOPARTIKEL ZnO HASIL PROSES PRESIPITASI

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

MARYANE ANUGERAH PUTRI
0806331714

FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL
DEPOK
JANUARI 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 : Maryane Anugerah Putri

NPM : 0806331714

Tanda Tangan : 

Tanggal : 18 Januari 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh:

Nama : Maryane Anugerah Putri
NPM : 0806331714
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Judul Skripsi :

PENGARUH VARIASI TEMPERATUR PROSES PASCA- HIDROTERMAL TERHADAP KRISTALINITAS NANOPARTIKEL ZnO HASIL PROSES PRESIPITASI

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr.Ir.Akhmad Herman Yuwono,M.Phil.Eng. (.....)

Penguji 1 : Dr. Ir. Sotya Astutiningsih, M.Eng. (.....)

Penguji 2 : Nofrijon, Ph.D. (.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 18 Januari 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk meraih gelar Sarjana Teknik di Departemen Metalurgi dan Material Fakultas Teknik Universitas Indonesia (DMM FTUI).

Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. Ir. Akhmad Herman Yuwono, M.Phil.Eng. selaku dosen pembimbing skripsi sekaligus pembimbing akademik yang telah banyak menyediakan waktu, tenaga dan pikiran dalam mengarahkan saya dalam melaksanakan kegiatan perkuliahan, penelitian hingga penyusunan skripsi ini.
2. Prof. Dr. –Ing. Ir. Bambang Suharno selaku Ketua Departemen Metalurgi dan Material FTUI yang turut memberi dukungan selama saya menjalani perkuliahan dan mengerjakan tugas akhir di DMM FTUI.
3. Seluruh Bapak-Ibu staf pengajar DMM FTUI yang telah memberikan banyak ilmu kepada saya selama menjalani kegiatan perkuliahan.
4. Staf Laboratorium Afiliasi Kimia – FMIPA UI dan Bapak Priambodo – Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah yang telah membantu saya dalam melakukan pengujian spektroskopi UV-Vis dan XRD.
5. Bapak, Ibu, Mbak Icha, dan keluarga saya yang senantiasa memberikan pengertian, dukungan, dan motivasi kepada saya dalam menyelesaikan rangkaian tugas akhir.
6. Ghiska Ramahdita sebagai sahabat dan rekan penelitian yang selalu membantu dan menemani saya selama penelitian dan penulisan skripsi.
7. Levriana Yustriani dan Anisa Fitriyani sebagai sahabat yang siap menyemangati dan selalu memberikan pengertian dan dukungan selama saya melakukan tugas akhir.

8. Fajar, Sisca, Hesti, Vanny, Widi, Kak Arif, Bang Alfian, Mas Alfiyus, dan Mas Hari sebagai rekan laboratorium nanomaterial FTUI atas kerja sama dan bantuan selama penelitian.
9. Lisbeth, Ira, Inda, Popy, Ester, Dewi, dan Abeth sebagai teman seperkumpulan yang selalu memberikan dukungan dan semangat baru.
10. Andreas, Sanjaya, Dea, dan teman-teman Metal 08 lain yang tidak dapat saya sebutkan satu-persatu, yang senantiasa memberikan dukungan dan semangat kepada saya selama penelitian dan penulisan skripsi.

Semoga Allah berkenan membalas kebaikan semua pihak yang telah membantu saya dalam penelitian dan penulisan skripsi. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi

Depok, 18 Januari 2012

Penulis

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

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

Nama : Maryane Anugerah Putri
NPM : 0806331714
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Departemen : Teknik Metalurgi dan Material
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:

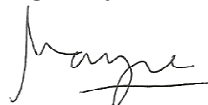
**PENGARUH VARIASI TEMPERATUR PROSES PASCA-
HIDROTERMAL TERHADAP KRISTALINITAS NANOPARTIKEL ZnO
HASIL PROSES PRESIPITASI**

berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan 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 : 18 Januari 2012

Yang menyatakan,



(Maryane Anugerah Putri)

ABSTRAK

Nama : Maryane Anugerah Putri
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Judul :

PENGARUH VARIASI TEMPERATUR PROSES PASCA-HIDROTERMAL TERHADAP KRISTALINITAS NANOPARTIKEL ZnO HASIL PROSES PRESIPITASI

Dalam penelitian ini telah dilakukan sintesis nanopartikel ZnO melalui proses presipitasi, diikuti dengan proses pra-hidrotermal, anil, dan proses pasca-hidrotermal dengan variasi temperatur 80, 100, 120, dan 150°C. Pengaruh variasi temperatur proses pasca-hidrotermal terhadap ukuran kristalit, kristalinitas, dan energi celah pita nanopartikel diteliti dengan karakterisasi difraksi sinar X dan spektroskopi UV-Vis. Peningkatan temperatur proses pasca-hidrotermal dari 80 hingga 150°C mampu meningkatkan ukuran nanopartikel ZnO dari 11.816 menjadi 13.442 nm, serta menurunkan energi celah pita dari 3.085 menjadi 3.070 eV. Nanopartikel ZnO hasil proses pasca-hidrotermal dengan temperatur 150°C mampu menghasilkan ukuran yang kecil (13.442 nm), kristalinitas yang tinggi, dan energi celah pita yang sama dengan ZnO ruah (3.07 eV).

Kata kunci:

Teknologi nano, nanopartikel ZnO, pasca-hidrotermal, energi celah pita, kristalinitas.

ABSTRACT

Name : Maryane Anugerah Putri
Study Program : Metallurgy and Material Science Engineering
Title :

THE EFFECTS OF VARIATION IN TEMPERATURE OF POST-HYDROTHERMAL PROCESS ON THE CRYSTALLINITY OF ZnO NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY PRECIPITATION METHOD

In this research, ZnO nanoparticles has been synthesized by precipitation method, followed by pre-hydrothermal, annealing, and post-hydrothermal processes with variation in temperature of 80, 100, 120, and 150°C. The effects of the variation in temperature on the crystallite size, crystallinity, and bandgap energy of ZnO nanoparticles have been investigated by X-Ray Diffraction and UV-Vis spectroscopy. The increase in temperatures from 80 to 150°C has enhanced the crystallite size of ZnO nanoparticles from 11.816 to 13.442 nm and decreased the bandgap energy from 3.085 to 3.070 eV. ZnO nanoparticles derived from post-hydrothermal process with temperature of 150°C showed the most-enhanced crystallite size of 13.442 nm and the lowest bandgap energy of 3.070 eV, which is the same as the bandgap energy of bulk ZnO.

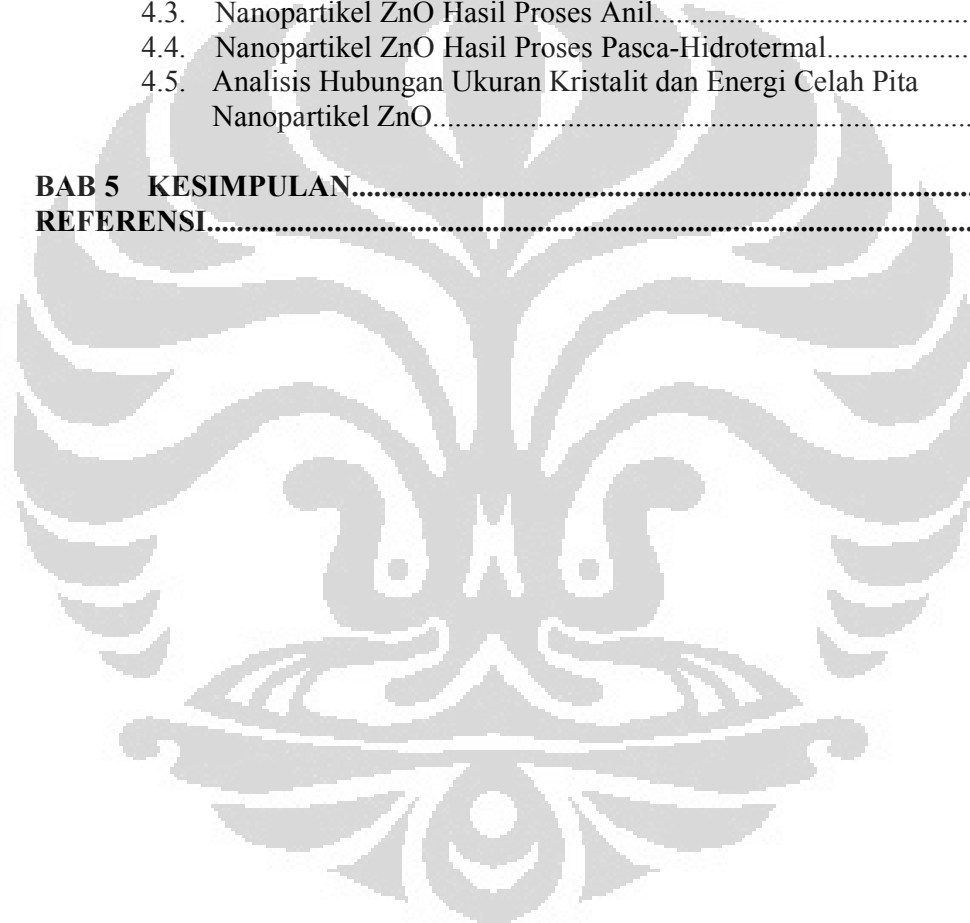
Keywords:

Nanotechnology, ZnO nanoparticles, post-hydrothermal, bandgap energy, crystallinity.

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	vi
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR SINGKATAN.....	xiv
DAFTAR PERSAMAAN.....	xv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Perumusan Permasalahan.....	4
1.3. Tujuan Penelitian.....	4
1.4. Ruang Lingkup Penelitian.....	5
1.5. Sistematika Penulisan.....	5
BAB 2 DASAR TEORI.....	7
2.1. Nanopartikel ZnO.....	7
2.1.1. Aplikasi Sel Surya Tersensitasi Zat Pewarna.....	9
2.1.2. Aplikasi Optoelektronik.....	11
2.1.3. Aplikasi Fotokatalisis.....	12
2.1.4. Aplikasi Antimikrobia pada Tekstil.....	13
2.1.5. Aplikasi Biomedis.....	13
2.1.6. Aplikasi Sensor.....	15
2.1.7. Aplikasi Perlindungan terhadap Sinar UV.....	16
2.2. Teknik-teknik Sintesis Nanostruktur ZnO.....	17
2.2.1. Teknik Evaporasi Termal.....	17
2.2.2. Teknik <i>Laser Ablation</i>	18
2.2.3. Teknik <i>Physical Vapor Deposition</i> (PVD).....	20
2.2.4. Teknik Kimiawi Basah.....	20
2.3. Teknik Hidrotermal.....	22
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN.....	25
3.1. Diagram Alir Penelitian.....	25
3.2. Peralatan dan Bahan.....	26
3.3. Prosedur Penelitian.....	27
3.3.1. Proses Pembuatan Larutan.....	27
3.3.2. Sintesis Zn(OH) ₂ dengan Proses Pencampuran (<i>Mixing</i>).....	28
3.3.3. Proses Pra-Hidrotermal.....	28

3.3.4. Proses Pengeringan.....	29
3.3.5. Proses Anil.....	30
3.3.6. Proses Pasca-Hidrotermal.....	30
3.3.7. Karakterisasi Nanopartikel ZnO.....	30
3.3.7.1. Spektroskopi UV-Vis.....	31
3.3.7.2. Difraksi Sinar-X (<i>X-Ray Diffraction</i>).....	32
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	34
4.1. Larutan Zn-asetat dan NaOH.....	34
4.1.1. Formulasi dan Proses Pencampuran Larutan.....	34
4.1.2. Larutan Prekursor Hasil Proses Pra-Hidrotermal.....	36
4.2. Nanopartikel ZnO Hasil Proses Pengeringan.....	39
4.3. Nanopartikel ZnO Hasil Proses Anil.....	44
4.4. Nanopartikel ZnO Hasil Proses Pasca-Hidrotermal.....	48
4.5. Analisis Hubungan Ukuran Kristalit dan Energi Celah Pita Nanopartikel ZnO.....	53
BAB 5 KESIMPULAN.....	58
REFERENSI.....	60



DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 3.1. Kode karakterisasi sampel larutan dengan variabel temperatur proses pra-hidrotermal.....	29
Tabel 3.2. Kode karakterisasi sampel nanopartikel ZnO.....	31
Tabel 4.1. Panjang gelombang terukur dari grafik UV-Vis sampel hasil proses pra-hidrotermal dengan variasi temperatur.....	38
Tabel 4.2. Energi celah pita masing-masing sampel hasil proses pra-hidrotermal dengan variasi temperatur.....	39
Tabel 4.3. Ukuran kristalit untuk masing-masing puncak XRD pada sampel hasil proses pasca-hidrotermal.....	51
Tabel 4.4. Panjang gelombang terukur dari grafik UV-Vis sampel hasil proses pasca-hidrotermal dengan variasi temperatur.....	52
Tabel 4.5. Ukuran kristalit dan energi celah pita dari sampel serbuk.....	54
Tabel 4.6. Persentase pertumbuhan kristalit nanopartikel ZnO.....	55
Tabel 4.7. Persentase penurunan energi celah pita nanopartikel ZnO.....	56

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1. Unit sel dari struktur kristal <i>wurtzite</i> dan <i>zinblend</i>	8
Gambar 2.2. Mekanisme kerja DSSC dengan material dasar TiO_2	10
Gambar 2.3. Mekanisme fotokatalisis.....	12
Gambar 2.4. Ilustrasi penghancuran sel kanker oleh nanopartikel.....	14
Gambar 2.5. Kurva sensitivitas vs waktu pada material sensor.....	15
Gambar 2.6. Aplikasi nanosensor.....	16
Gambar 2.7. Aplikasi nanopartikel pada <i>sunblock</i> dan kosmetik.....	17
Gambar 2.8. Ilustrasi teknik evaporasi termal.....	18
Gambar 2.9. Ilustrasi proses <i>laser ablation</i>	19
Gambar 2.10. Ilustrasi proses PVD.....	20
Gambar 3.1. Diagram alir penelitian.....	25
Gambar 3.2. <i>Hydrothermal container</i>	29
Gambar 3.3. Pola difraksi hasil pengujian XRD nanopartikel ZnO.....	33
Gambar 4.1. Tampilan visual larutan campuran NaOH dan seng asetat dengan volume NaOH sebanyak (a) 0, (b) 3, (c) 6, (d) 12, (e) 20, dan (f) 25 mL.....	35
Gambar 4.2. Grafik hasil UV-Vis sampel hasil proses pra-hidrotermal.....	38
Gambar 4.3. Pola XRD untuk nanopartikel ZnO hasil proses pengeringan.....	41
Gambar 4.4. Grafik persamaan linier untuk sampel hasil proses pra-hidrotermal dan pengeringan (B-dry).....	42
Gambar 4.5. Grafik hasil UV-Vis untuk sampel hasil proses pengeringan.....	43
Gambar 4.6. Pola XRD untuk nanopartikel ZnO hasil anil.....	45
Gambar 4.7. Grafik hasil UV-Vis untuk sampel hasil proses anil.....	47

Gambar 4.8.	Grafik XRD nanopartikel ZnO hasil pasca-hidrotermal pada temperatur 80°C.....	48
Gambar 4.9.	Grafik XRD nanopartikel ZnO hasil pasca-hidrotermal pada temperatur 100°C.....	49
Gambar 4.10.	Grafik XRD nanopartikel ZnO hasil pasca-hidrotermal pada temperatur 120°C.....	49
Gambar 4.11.	Grafik XRD nanopartikel ZnO hasil pasca-hidrotermal pada temperatur 150°C.....	50
Gambar 4.12.	Grafik perbandingan hasil UV-Vis untuk sampel hasil proses pasca-hidrotermal dengan variasi temperatur 80, 100, 120, dan 150°C.....	52
Gambar 4.13.	Grafik pertumbuhan kristalit nanopartikel ZnO.....	54
Gambar 4.14.	Grafik perubahan energi celah pita nanopartikel ZnO.....	55

DAFTAR SINGKATAN

COD	<i>Crystallography Open Database</i>
DSSC	<i>Dye -Sensitized Solar Cell</i>
E_g	<i>Bandgap energy</i>
eV	<i>electron Volt</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
NaOH	<i>Natrium Hydroxide</i>
nm	<i>nanometer</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
UV	<i>Ultra Violet</i>
UV-Vis	<i>Ultra Violet-Visible</i>
ZnO	<i>Zinc Oxide</i>
Zn(OH) ₂	<i>Zinc Hydroxide</i>

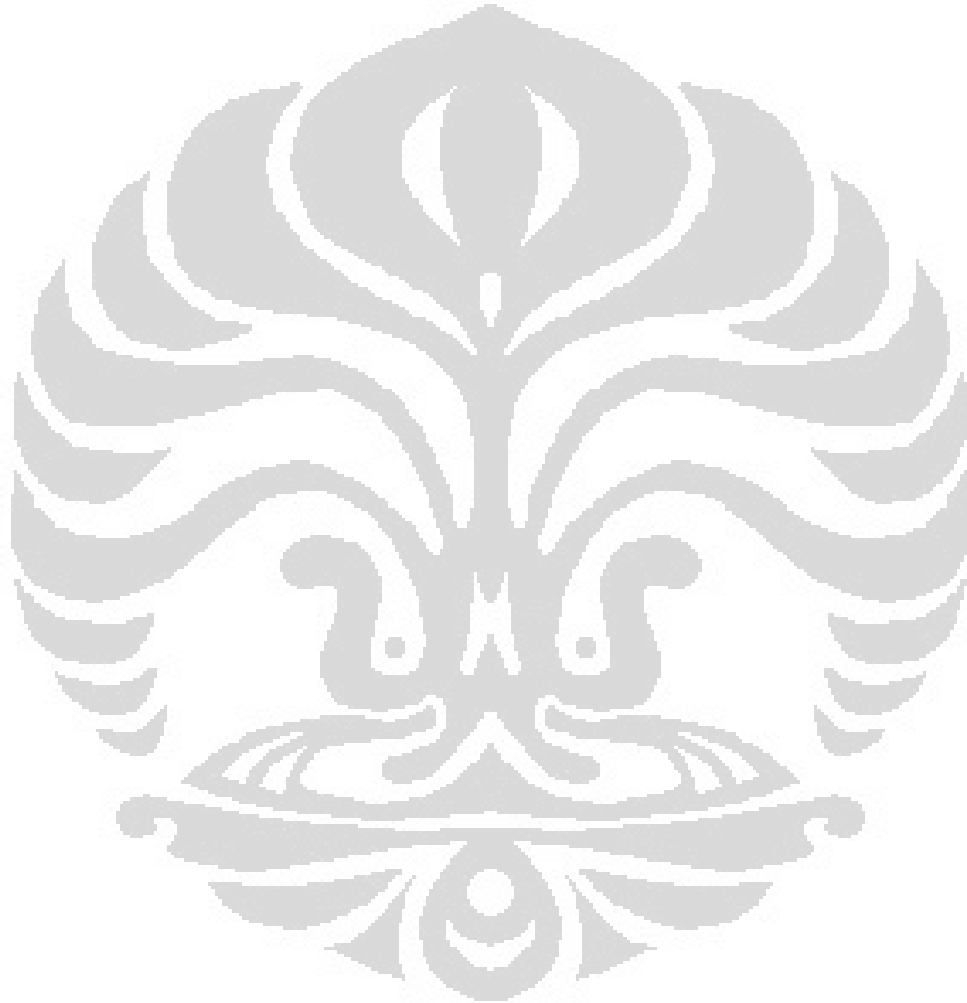
DAFTAR PERSAMAAN

	Halaman
(3.1) Persamaan Tauc.....	31
(3.2) Persamaan Scherrer.....	32
(3.3) Turunan persamaan Scherrer.....	33
(4.1) Reaksi antara larutan seng asetat dengan NaOH.....	36
(4.2) Reaksi pembentukan $Zn(OH)_2$	36
(4.3) Reaksi pembentukan $Zn(OH)_4^{2-}$	36
(4.4) Reaksi pembentukan kristal ZnO.....	37
(4.5) Persamaan Max-Planck	38
(4.6) Persamaan Pelebaran (FWHM).....	40
(4.7) Persamaan Brus.....	44



DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1 Data XRD Tiap Sampel.....	65
Lampiran 2 Pengolahan Data XRD dengan Microsoft Excel.....	68
Lampiran 3 Data UV-Vis Tiap Sampel	74
Lampiran 4 Pengolahan Data UV-Vis.....	79



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Zaman yang semakin berkembang menuntut manusia untuk terus melakukan inovasi teknologi, mulai dari peradaban manusia yang sederhana hingga peradaban modern saat ini. Kemajuan teknologi saat ini tidak terlepas dari pengembangan teknologi material sebagai kebutuhan dan dasar utama dari teknologi lain yang ada. Teknologi nano merupakan salah satu pengembangan teknologi yang berkembang pesat dewasa ini. Teknologi nano dapat dikatakan sebagai salah satu inovasi yang dilakukan oleh para peneliti sebagai upaya untuk peningkatan efektifitas dan efisiensi kerja dari suatu material, dengan cara rekayasa sistem fungsional dari suatu material pada skala atomik maupun molekular. Prinsip dasar dari teknologi nano ini adalah desain, fabrikasi, dan aplikasi dari struktur atau material nano dengan ukuran 1-100 nm, serta dasar pengertian hubungan antara sifat atau fenomena fisik dan dimensi material. Tujuan dari pengembangan teknologi nano antara lain untuk meningkatkan performa dari suatu material dengan ukuran yang sangat kecil yang tidak dapat dicapai oleh material ruah (*bulk material*).

Perhatian utama dari struktur dan material nano menyangkut tiga hal, yaitu ukuran material (*size effect*), permukaan material (*surface effect*), dan antarmuka material (*interface effect*). Material dengan ukuran yang semakin kecil memiliki rasio permukaan yang semakin besar dibandingkan dengan material ruahnya. Semakin besar rasio permukaan suatu material, efek interaksi atom terhadap lingkungan semakin tinggi sehingga efektifitas dan efisiensi performa material nano lebih tinggi dibandingkan dengan material ruah.

Semikonduktor dengan material dasar oksida logam merupakan salah satu fokus pada penelitian mengenai material nano, khususnya untuk aplikasi sel surya tersensitasi zat warna (*dye sensitized solar cell*, DSSC). Aplikasi semikonduktor untuk DSSC melibatkan mekanisme penyerapan energi foton dari cahaya matahari

dengan proses eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Penyerapan energi foton ini sendiri bergantung pada besar energi celah pita. Semakin besar energi celah pita dari struktur semikonduktor, semakin tinggi energi foton yang diperlukan untuk mengeksitasi elektron tadi. Dengan tingkat kristalinitas material yang tinggi, diharapkan energi celah pita dari nanopartikel ZnO tetap dapat mengakomodasi spektrum cahaya matahari dengan intensitas energi foton yang tidak terlalu tinggi.

Salah satu aplikasi nanomaterial yang sedang banyak dikembangkan sebagai salah satu sumber energi alternatif adalah aplikasi nanomaterial untuk sel surya tersensitasi zat warna (*dye sensitized solar cell*, DSSC). Prinsip kerja dari DSSC ini adalah mengubah energi foton dari cahaya matahari menjadi energi listrik dengan lapisan oksida semikonduktor sebagai material intinya. Salah satu senyawa oksida logam yang sedang banyak dikembangkan untuk aplikasi semikonduktor ini adalah titanium oksida (*titanium oxide*, TiO_2) dan seng oksida (*zinc oxide*, ZnO). Umumnya, sel surya difabrikasi dengan bahan dasar senyawa TiO_2 . Namun karena beberapa pertimbangan, para ilmuwan mencoba untuk mengembangkan material dasar ZnO dengan sifat yang mendekati TiO_2 .

Seng oksida telah diteliti secara luas dan pada berbagai aplikasi teknologi terkini. Material ini memiliki energi celah pita (*band gap energy*) yang lebar dan hampir sama dengan TiO_2 , yaitu sebesar 3.07 eV serta posisi pita valensi yang tepat berada di bawah pita konduksi (*direct band gap*) sehingga proses eksitasi elektron lebih mudah dan berlangsung lebih cepat ketika absorpsi energi berlangsung. Sebagai perbandingan, TiO_2 memiliki karakteristik sebagai *indirect band gap semiconductor*, yang mana posisi pita valensi tidak langsung berada di bawah pita konduksi. Material ZnO juga memiliki emisi ultraviolet yang kuat karena tingginya energi ikatan elektron yang dimiliki oleh senyawa ini, yaitu sebesar 60 meV pada temperatur ruang yang jauh lebih tinggi dibandingkan galium nitrida (25 meV).^[1] Karakteristik ini membawa potensi yang sangat besar bagi ZnO di dalam aplikasinya sebagai laser semikonduktor UV-biru,^[2] dioda pemancar cahaya^[3-5] dan alat-alat optoelektronik lainnya. Selain itu, ZnO juga telah banyak digunakan sebagai bahan aditif pada polimer, sensor gas dan varistor.^[6-10] Ada beberapa teknik yang digunakan untuk menghasilkan

nanopartikel ZnO yang kristalin dengan ukuran dan morfologi yang bervariasi (nanopartikel, *nanowire*, *nanorod*, *nanoflower*, *nanotube*, dan sebagainya), antara lain teknik evaporasi termal serbuk ZnO dengan bantuan gas pembawa dengan atau tanpa katalis, sol-gel, pencetakan dengan menggunakan oksida aluminium hasil anodisasi, deposisi uap senyawa logam-organik, *molecular beam epitaxy*, *pulsed laser deposition*, dan deposisi elektrokimiawi.^[11] Dengan menggunakan material ZnO sebagai material dasar, proses fabrikasi yang dilakukan untuk membuat suatu sistem sel surya akan lebih mudah, terkait sifat ZnO yang dapat diproses dengan teknik sintesis yang sederhana untuk memperoleh bentuk dan morfologi yang bermacam-macam.

Teknik yang umum digunakan dalam proses fabrikasi seng oksida sebagai material dasar semikonduktor untuk aplikasi DSSC adalah teknik kimiawi basah. Keunggulan dari teknik kimiawi basah, antara lain: temperatur proses yang rendah sehingga konsumsi energi juga rendah, kemurnian hasil proses yang tinggi, banyaknya pilihan penerapan proses-proses lain pasca proses kimiawi basah, serta persiapan peralatan yang lebih mudah dan murah dibandingkan dengan teknik deposisi lain, seperti *sputtering*, *molecular beam epitaxy*, *pulse laser deposition*, dan lainnya. Namun, kerugian dari proses ini adalah tingkat kristalinitas yang dihasilkan rendah, sebagai akibat dari rendahnya temperatur proses. Aplikasi semikonduktor untuk DSSC melibatkan mekanisme penyerapan energi foton dari cahaya matahari dengan proses eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Penyerapan energi foton ini sendiri bergantung pada besar energi celah pita. Semakin besar energi celah pita dari struktur semikonduktor, semakin tinggi energi foton yang diperlukan untuk mengeksitasi elektron tadi. Dengan tingkat kristalinitas material yang tinggi, diharapkan energi celah pita dari nanopartikel ZnO tetap dapat mengakomodasi spektrum cahaya matahari dengan intensitas energi foton yang tidak terlalu tinggi.

Ukuran dan kristalinitas dari suatu nanopartikel berhubungan dengan performa yang ditunjukkan dalam aplikasinya. Semakin baik performa yang diharapkan, maka kristalinitas dari nanopartikel tersebut perlu ditingkatkan. Mengacu pada pernyataan ini, akan dilakukan penelitian dengan metode kimiawi basah terkait proses yang mudah dilakukan di labortorium biasa dan biaya yang

relatif rendah. Kemudian, melalui penelitian ini juga akan dilihat pengaruh variabel temperatur proses pasca-hidrotermal pada nanopartikel ZnO terhadap kristalinitas yang diperoleh.

1.2 Perumusan Masalah

Fokus dari penelitian ini berkisar pada teknik kimiawi basah berupa proses presipitasi dalam sintesis nanopartikel ZnO yang dikombinasikan dengan perlakuan pasca-hidrotermal pada fasa serbuk sehingga pengaruh perlakuan ini terhadap peningkatan kristalinitas nanopartikel ZnO dapat terlihat. Adapun kombinasi proses yang dilakukan sebelum perlakuan pasca-hidrotermal ini adalah proses pra-hidrotermal pada fasa larutan, pengeringan hingga menjadi serbuk, dan anil. Secara khusus, akan diamati pengaruh variasi temperatur proses pada perlakuan pasca-hidrotermal terhadap ukuran partikel, kristalinitas, dan energi celah pita dari nanopartikel ZnO yang dihasilkan.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan:

1. Mengetahui kelayakan proses pembuatan nanopartikel ZnO menggunakan metode kimiawi basah presipitasi dengan peralatan yang tersedia di Laboratorium Nanomaterial Departemen Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
2. Menginvestigasi pengaruh perlakuan pasca-hidrotermal yang dilakukan setelah proses pra-hidrotermal, pengeringan, dan anil terhadap karakteristik nanopartikel (ukuran partikel, tingkat kristalinitas, dan distribusi ukuran partikel).
3. Menginvestigasi pengaruh karakteristik nanostruktural pada nanopartikel ZnO terhadap sifat-sifat elektronik fundamental pada material, seperti energi celah pita dan tingkat absorpsi spektrum cahaya tampak dan ultraviolet.

1.4 Ruang Lingkup Penelitian

Ruang lingkup dari penelitian ini meliputi sintesis nanopartikel ZnO yang dilakukan menggunakan prekursor Zn-asetat yang dilarutkan dalam etanol dan direaksikan dengan reaktan NaOH dengan pelarut yang sama. Upaya peningkatan kristalinitas nanopartikel dilakukan dengan proses pasca-hidrotermal pada serbuk hasil pencampuran Zn-asetat dan NaOH yang sebelumnya telah mengalami proses pra-hidrotermal ketika masih dalam fasa larutan dan proses anil saat dalam fasa serbuk setelah pengeringan. Variasi yang digunakan pada penelitian ini adalah variasi temperatur pasca-hidrotermal, yaitu 80, 100, 120, dan 150°C dengan waktu tahan konstan masing-masing selama 24 jam. Karakterisasi nanopartikel ZnO yang dihasilkan dilakukan dengan alat spektroskopi UV-Vis dan difraksi sinar-X (XRD).

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan yang digunakan pada skripsi ini terdiri dari lima bab, dengan rincian sebagai berikut:

BAB I : PENDAHULUAN

Bab ini mencakup latar belakang, perumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, serta sistematika penulisan skripsi ini.

BAB II : DASAR TEORI

Bab ini mencakup dasar teori berupa studi literatur mengenai material nano dan karakteristik nanopartikel ZnO, sifat dan aplikasi nanopartikel ZnO, serta metode-metode sintesis nanopartikel ZnO secara kimiawi basah dan mekanismenya.

BAB III : METODOLOGI PENELITIAN

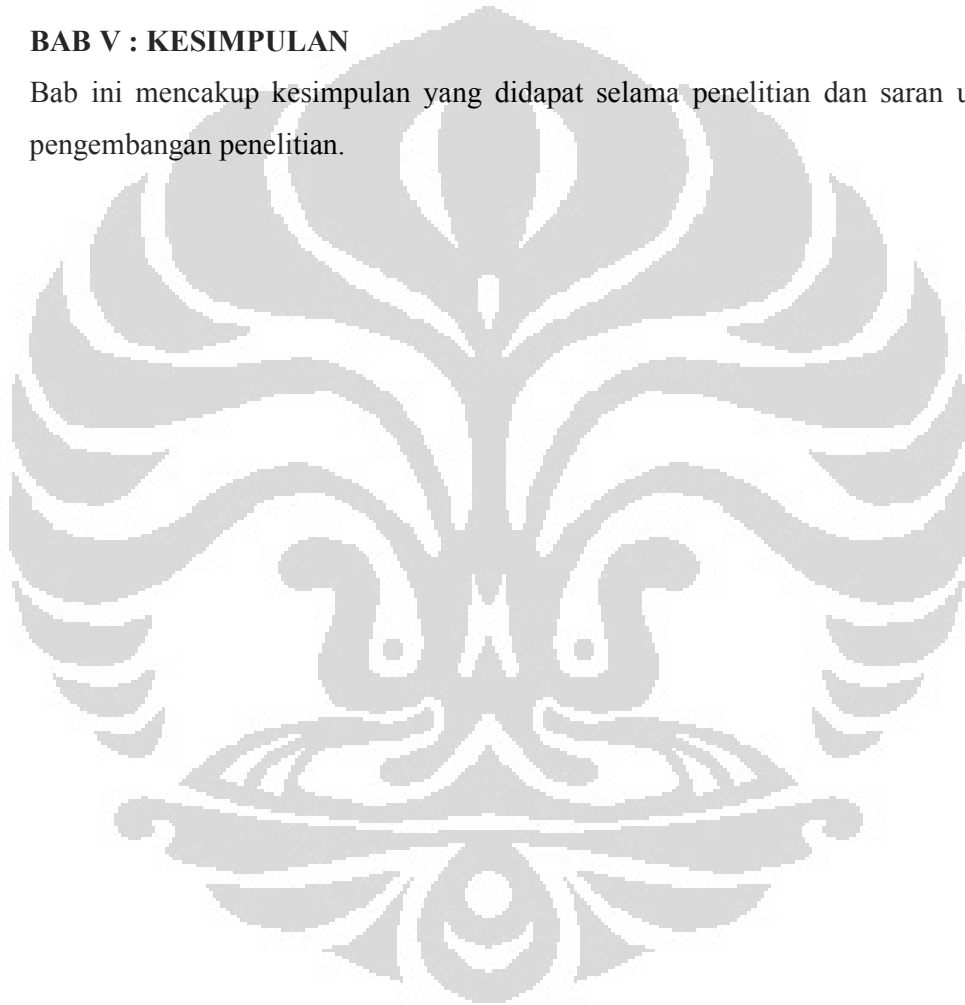
Bab ini mencakup diagram alir penelitian, peralatan dan bahan yang digunakan dalam penelitian, prosedur penelitian, parameter yang divariasikan, data penelitian, serta metode pengambilan data.

BAB IV : HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini mencakup hasil penelitian dan analisis data, yang berupa hasil karakterisasi spektroskopi UV-Vis larutan $\text{Zn}(\text{OH})_2$, serta spektroskopi UV-Vis dan difraksi sinar X dari serbuk nanopartikel ZnO untuk mengetahui tingkat kristalinitas dan ukuran kristalit rata-rata nanopartikel ZnO hasil perlakuan pasca-hidrotermal dengan variasi temperatur.

BAB V : KESIMPULAN

Bab ini mencakup kesimpulan yang didapat selama penelitian dan saran untuk pengembangan penelitian.



BAB II

DASAR TEORI

2.1 Nanopartikel ZnO

Seng oksida (*zinc oxide*, ZnO) merupakan senyawa oksida anorganik yang memiliki peranan penting dalam dunia material dengan jangkauan aplikasi yang luas. Umumnya, seng oksida berbentuk serbuk berwarna putih dan tidak larut dalam air. Untuk aplikasi dalam ilmu material, seng oksida memiliki sifat-sifat seperti indeks refraktori yang tinggi, konduktivitas termal yang tinggi, kemampuan mengikat yang baik, serta perlindungan terhadap sinar ultraviolet dan bakteri yang baik. Dengan sifat-sifat tersebut, material seng oksida sering digunakan sebagai bahan tambahan atau aditif pada berbagai macam produk dan material, seperti plastik, keramik, gelas, semen, karet, *lubricant*,^[12] cat, adesif, pigmen, makanan, baterai, pemadam api, dan lainnya.^[13] Keunggulan utama dari material seng oksida antara lain: harganya rendah, memiliki sifat sensor terhadap gas yang baik, memiliki aktivitas fotokatalitik dan anti-bakteri yang baik, memiliki kemungkinan rekayasa struktur dengan tujuan peningkatan sifat optik, dapat berfungsi sebagai katalisator, serta tidak beracun.^[14]

Secara umum, ZnO memiliki struktur kristal berupa *hexagonal wurtzite* dan *cubic zinblende*. Namun, ketika kedua struktur ini diberikan tekanan yang tinggi, sekitar 10 GPa,^[15] maka ZnO akan terkristalisasi dan struktur kristalnya berubah menjadi *cubic rocksalt*. Struktur *wurtzite* lebih sering ditemukan pada banyak fabrikasi ZnO dan sifatnya stabil pada kondisi lingkungan. Sementara itu, struktur *zinblende* baru stabil ketika ZnO ditumbuhkan pada substrat dengan struktur kisi berbentuk kubus. Ilustrasi struktur kristal *wurtzite* dan *zinblende* pada material ZnO ditunjukkan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Unit sel dari struktur kristal *wurtzite* (kiri) dan *zincblende* (kanan)^[16]

Salah satu tujuan dari pengembangan teknologi nano adalah untuk memperluas aplikasi dalam bidang rekayasa material. Karakteristik material dalam ukuran nano akan berbeda dengan material dalam ukuran ruah. Karakteristik umum yang dimiliki oleh nanopartikel ZnO, antara lain:

1. Memiliki celah pita langsung yang lebar (3.07 eV).
2. Memiliki energi ikatan elektron yang tinggi, yaitu sebesar 60 meV.
3. Stabil pada temperatur ruang.
4. Fabrikasi mudah dilakukan.

Salah satu aplikasi dari material ZnO adalah semikonduktor. Semikonduktor ZnO termasuk sebagai semikonduktor golongan II-VI, karena seng (Zn) berada pada golongan II dan oksigen (O) pada golongan VI. Semikonduktor dengan material dasar ZnO ini memiliki beberapa sifat yang diinginkan, seperti kemampuan tembus cahaya atau transparansi yang baik, mobilitas elektron yang tinggi, celah pita yang lebar, kemampuan memendarkan cahaya yang baik, dan sebagainya.^[17] Besar energi celah pita yang mampu dihasilkan dari material ini adalah sekitar 3.07 eV dan posisi pita valensi tepat berada di bawah pita konduksi (*direct bandgap*). Dengan sifat-sifat ini, ZnO memiliki potensi yang besar untuk aplikasi semikonduktor, sel surya tersensitasi zat pewarna (*dye-sensitized solar cell*, DSSC), sensor gas, varistor, material *piezoelectric*, dan lainnya. Material ZnO juga memiliki energi ikatan eksiton (*exciton binding energy*) yang cukup tinggi, yaitu sekitar 60 meV, jauh lebih tinggi dari material GaN (25 meV) yang lebih dulu dipakai. Nilai ini merupakan yang tertinggi dibandingkan material nano berdimensi satu (1-D) lainnya.^[18] Beberapa bentuk kristal ZnO yang berhasil

ditemukan, antara lain *nanorod*, *nanotube*, dan *nanowire* untuk nanostruktur berdimensi satu (1-D), *nanosheet*, *nanohexagon*, *nanotower*, dan *nanocomb* untuk yang berdimensi dua (2-D), serta *nanoflower* untuk yang berdimensi tiga (3-D).^[19]

Berdasarkan penjabaran struktur kristal sebelumnya, struktur nanopartikel ZnO dapat berupa *wurtzite* atau *zinblende*. Karena syarat terbentuknya struktur kristal *zinblende* pada nanopartikel ZnO adalah melalui pertumbuhan substrat dengan struktur kubik dan hal ini tidak dilakukan pada penelitian ini, maka dapat dikatakan bahwa struktur kristal nanopartikel yang diharapkan adalah *wurtzite*. Dengan struktur kristal *wurtzite* yang dimiliki nanopartikel ZnO akan membuat nanopartikel ini memiliki kestabilan pada temperatur ruang dan kondisi lingkungan.

Terkait fabrikasi nanopartikel ZnO, ada beberapa teknik fabrikasi yang dapat dilakukan, mulai dari skala laboratorium dengan peralatan dan metode yang sederhana, hingga yang memerlukan teknologi tinggi. Teknik fabrikasi konvensional yang banyak digunakan, antara lain dengan metode fisik, seperti ball-milling, dan metode kimia, seperti kimiawi basah. Adapun teknik fabrikasi yang lebih kompleks dapat berupa *molecular beam epitaxy* dan *pulsed laser deposition*. Untuk penjelasan yang lebih detail, ada pada subbab selanjutnya.

Ukuran yang kecil serta permukaan dan antarmuka yang besar akan memberikan karakteristik mekanik, optik, listrik, dan kimia yang berbeda. Dengan memanfaatkan hal ini, diharapkan terciptanya produk-produk inventif yang lebih efektif, efisien, dan tentu saja dapat diaplikasikan secara luas. Beberapa aplikasi teknologi dengan menggunakan material dasar berupa nanomaterial ZnO, antara lain:

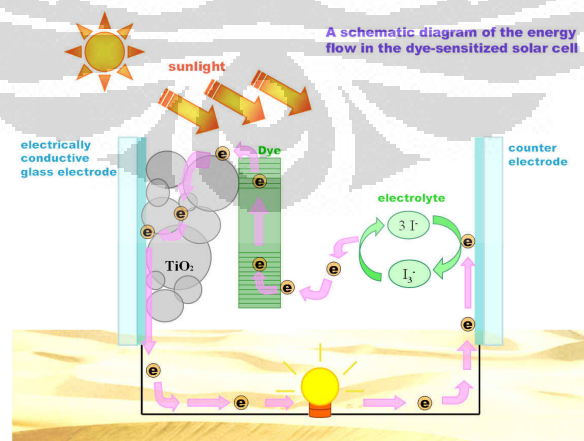
2.1.1 Sel Surya Tersensitasi Zat Pewarna (DSSC)

Sel surya adalah divais elektronik yang memiliki prinsip konversi energi matahari menjadi energi listrik dengan memanfaatkan efek fotovoltaiik pada semikonduktor. Efek fotovoltaiik ini sendiri adalah efek yang timbul pada material semikonduktor karena sifat elektron yang terpisah dalam pita-pita energi yang disebut sebagai pita konduksi (pada semikonduktor hampir kosong) dan pita valensi (pada semikonduktor terisi hampir penuh). Adapun pita yang tidak

memiliki elektron di dalamnya disebut celah pita (*bandgap*). Energi celah pita (*bandgap energy*) adalah energi yang diperlukan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Jika energi yang diterima lebih besar dari energi celah pita, maka elektron berhasil dieksitasi ke pita konduksi. Hal ini yang kemudian dimanfaatkan untuk aplikasi sel surya.

Sel surya tersensitasi zat pewarna (DSSC) merupakan jenis sel surya yang dikembangkan pertama kali oleh Prof. Michael Grätzel pada tahun 1991 dan dikenal juga dengan nama *Grätzel cell*.^[20] Umumnya, sel surya diproduksi dengan menggunakan material dasar silikon (Si), baik silikon kristal tunggal (*single crystal silicon*) ataupun silikon polikristalin (*polycrystalline silicon*). Kendala dari aplikasi sel surya ini adalah biaya investasi yang tinggi dan proses fabrikasi yang cukup rumit. Dengan mempertimbangkan hal ini dan beberapa sifat lain yang diinginkan dari sel surya, seperti sifat ramah lingkungan dan fleksibilitas modul sel surya, dibuatlah DSSC dengan alternatif material dasar berupa TiO_2 dan ZnO.

Pada DSSC, energi foton dari matahari akan diserap oleh lapisan pewarna organik (*organic dye*) dan membentuk eksiton, yaitu keadaan pasangan elektron-lubang (*electron-hole*) yang terikat, yang dipisahkan pada antarmuka lapisan penerima atau akseptor elektron berupa semikonduktor oksida logam dan zat pewarna, yang menjadi elektron dan lubang sehingga muatan listrik dapat dihasilkan.^[21] Mekanisme kerja dari DSSC dapat dilihat pada Gambar 2.2 berikut ini.



Gambar 2.2. Mekanisme kerja DSSC dengan material dasar TiO_2 ^[22]

Untuk menghasilkan DSSC yang memiliki efisiensi yang cukup baik, diperlukan semikonduktor dengan celah pita yang cukup untuk menyerap sinar matahari agar energi foton ini mampu menghasilkan elektron dan lubang serta mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Dengan karakteristik material ZnO berupa besar energi celah pita (E_g) sekitar 3.07 eV,^[23] panjang gelombang cahaya yang dapat diserap oleh DSSC untuk menghasilkan elektron bebas rendah, yaitu hanya sekitar 405 nm.^[24] Hal ini menjadikan DSSC dengan material dasar ZnO lebih menguntungkan dari material lainnya.

Prinsip material nano ditekankan pada tiga hal, yaitu ukuran (*size*), permukaan (*surface*), dan antarmuka (*interface*). Fabrikasi nanopartikel ZnO sebagai material dasar DSSC diharapkan lebih menguntungkan, selain pada sisi ekonomi, juga pada sisi efisiensi. Ukuran yang semakin kecil akan menghasilkan permukaan yang lebih luas. Semakin besar luas permukaannya, maka daerah antarmuka yang dimiliki oleh material ZnO ini semakin besar, sehingga daerah interaksi pada permukaan material semakin besar dan dengan demikian, efisiensi kerja dari DSSC lebih baik.

2.1.2 Aplikasi Optoelektronik

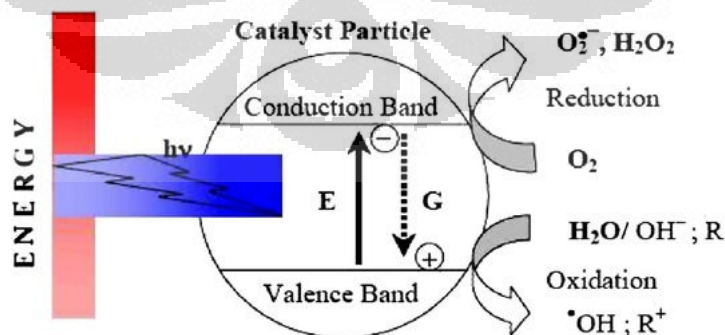
Aplikasi optoelektronik mencakup material yang dijadikan alat elektronik dengan sumber, deteksi, dan kontrol akan cahaya, yang biasanya dianggap sebagai sub-bidang fotonik. Cahaya atau sinar yang dimaksud pada hal ini tidak hanya berupa cahaya tampak, tapi terkadang juga mencakup bentuk yang tidak terlihat (*invisible light*), seperti sinar gamma, sinar X, sinar UV, dan sinar inframerah. Aplikasi optoelektronik menerapkan prinsip *transducer* listrik-ke-optik atau optik-ke-listrik. Dasar dari optoelektronik adalah efek mekanika kuantum cahaya pada material elektronik, terutama pada semikonduktor, terkadang dengan keberadaan medan magnet.^[25]

Aplikasi optoelektronik yang cukup banyak dikembangkan saat ini antara lain sel surya (*solar cell*), yang memanfaatkan efek fotovoltaiik atau fotoelektrik. Adapun pembahasan singkat mengenai sel surya telah dipaparkan pada butir

sebelumnya. Selain sel surya, aplikasi nanomaterial optoelektronik adalah laser semikonduktor UV-biru dan dioda pemancar cahaya.

2.1.3 Aplikasi Fotokatalisis

Fotokatalisis merupakan suatu proses reaksi kimia yang dibantu oleh cahaya dan material katalis padat. Material ZnO yang memiliki energi celah pita yang tinggi mampu menangkap cahaya dengan panjang gelombang yang rendah. Dengan demikian, material ZnO mudah mengionisasi reaksi kimia. Reaksi fotokatalisis melibatkan pasangan elektron-lubang. Semikonduktor dengan material dasar ZnO yang dipaparkan pada sinar akan menghasilkan pasangan elektron dan lubang yang positif pada permukaannya. Penyerapan energi foton yang terjadi akan mengakibatkan perbedaan kondisi antara daerah pita valensi dan pita konduksi pada material semikonduktor. Energi foton akan mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi, menyebabkan lubang (*hole*, h^+), dan memicu terjadinya reaksi oksidasi pada daerah pita valensi. Sementara itu, elektron yang berpindah ke pita konduksi, e^- , menyebabkan daerah pita konduksi memiliki muatan yang lebih negatif dan hal ini memicu terjadinya reaksi reduksi terhadap oksigen pada atmosfer. Mekanisme fotokatalisis ini ditunjukkan pada Gambar 2.3. Umumnya, aplikasi yang menggunakan prinsip reaksi fotokatalisis ini dipakai dalam upaya reduksi limbah, dengan cara memutus rantai karbon pada limbah, terutama limbah organik atau polimer.



Gambar 2.3. Mekanisme fotokatalisis^[26]

2.1.4 Aplikasi Antimikrobiai pada Tekstil

Aplikasi lain dari nanopartikel ZnO selain di bidang elektronik adalah di bidang tekstil atau pakaian. Material anorganik seperti logam dan oksida logam menimbulkan ketertarikan tersendiri di kalangan peneliti, terkait sifatnya yang tahan melalui kondisi proses yang berat serta aman untuk manusia dan binatang.^[27] Tujuan dari pengembangan tekstil antimikrobiai ini adalah untuk mengurangi dan mencegah penyakit infeksi yang rawan menjangkit manusia. Adapun nanomaterial yang dapat digunakan sebagai antimikrobiai pada pakaian ini adalah perak dan seng oksida.

Pada penelitian sebelumnya,^[27] fabrikasi pakaian antimikrobiai ini dilakukan dengan memanfaatkan nanopartikel ZnO dan metode *pad-dry-cure*. Pertama-tama, dilakukan sintesis nanopartikel ZnO secara kimiawi basah. Kemudian, bahan katun (*cotton fabric*) yang akan dibuat pakaian dicelup ke dalam larutan yang berisi nanopartikel ZnO. Setelah itu, bahan ini dikeringkan pada udara, dicelup pada larutan sulfat untuk menghilangkan sisa nanopartikel ZnO yang tidak mengikat ke serat bahan, dicuci untuk menghilangkan sisa larutan, dan dikeringkan kembali. Hasil perbandingan antara pakaian yang dibuat dengan nanopartikel ZnO dan partikel ZnO ruah (*bulk ZnO*) adalah pakaian dengan nano-ZnO memiliki ketahanan cuci (*wash durability*) dan tentunya aktivitas antimikrobiai lebih baik daripada ZnO-ruah.

Pakaian yang menggunakan nano-ZnO memiliki sifat lebih baik, terkait besar ukuran partikel serta rasio permukaan dan volume. Material nano memiliki ukuran yang jauh lebih kecil daripada material ruah. Hal ini berdampak pada rasio permukaan dan volume (*area surface to volume ratio*) yang meningkat sehingga efektivitas kerja partikel lebih baik.

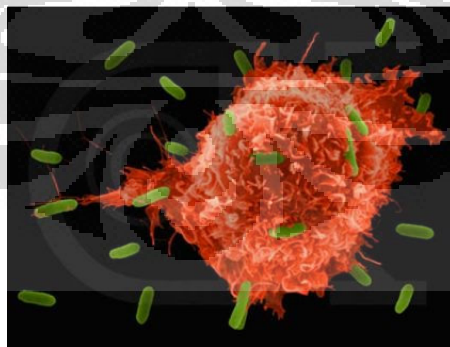
2.1.5 Aplikasi Biomedis

Salah satu aplikasi penting dari material nano yang sedang banyak dikembangkan yaitu pada bidang kesehatan. Dorongan untuk mengatasi penyakit serta mengurangi efek samping beberapa jenis pengobatan yang selama ini masih berbahaya membuat para peneliti terus berusaha untuk mengembangkan metode

pengobatan baru yang lebih aman dan efektif. Contoh pengembangan di dunia medis ini antara lain dengan menggunakan material nano sebagai agen pembawa obat-obatan (*drug delivery system*), pelabelan sel (*cell-labeling*) terhadap sel yang tidak sehat, serta pencegahan terhadap perkembangan sel kanker.

Material berskala nano, seperti misalnya nanopartikel, telah banyak diteliti pada bidang biomedis terkait sifat-sifatnya yang berbeda dibandingkan dengan material ruahnya, seperti rasio volume/permukaan yang tinggi, permukaan yang mampu direkayasa, sifat multifungsional, serta sifat-sifat optik, magnetik, dan biologis, yang memberikan peluang yang baik dalam masa depan perkembangan dunia biomedis.

Pada sebuah studi^[28] dilaporkan bahwa ukuran nanopartikel ZnO yang semakin rendah, dengan penyinaran sinar UV yang memadai, akan meningkatkan kemampuan nanopartikel ini untuk menghancurkan dan menghambat pembiakan sel-sel kanker dalam tubuh, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2.4. Prinsip kerja dari aplikasi ini adalah dengan memanfaatkan ukuran dari nanopartikel, rasio permukaan, dan sifat optiknya, terkait eksitasi agen fotosensitasi akibat penyinaran sehingga partikel dapat langsung menghancurkan sel kanker secara selektif.^[29] Penambahan zat tertentu, seperti misalnya *daunoribicin*, yang memiliki karakteristik *fluorescence* yang baik juga akan meningkatkan efektivitas kerja nanopartikel.

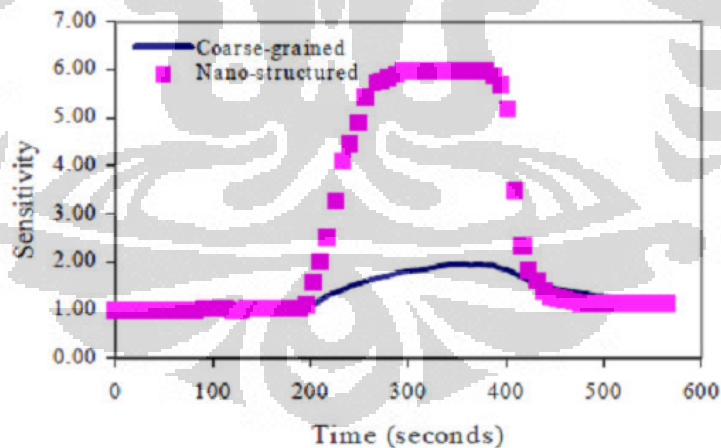


Gambar 2.4. Ilustrasi penghancuran sel kanker oleh nanopartikel^[30]

2.1.6 Aplikasi Sensor

Sensor didefinisikan sebagai alat yang mampu menangkap fenomena fisika atau kimia dan mengubahnya menjadi sinyal listrik, baik berupa arus maupun tegangan. Aplikasi sensor ditandai dengan adanya reaksi pada permukaan material oksida yang digunakan sebagai sensor, sebagai akibat adanya difusi oksigen pada permukaan batas butir material tersebut. Material logam oksida yang umum dipakai adalah ZnO, SnO₂, WO₃, TiO₂, dan Fe₂O₃. Adsorpsi gas oksigen mengakibatkan terbentuknya penghalang sehingga membatasi pergerakan elektron dan konduktivitasnya. Interaksi antara gas reaktif dan oksigen akan menurunkan penghalang dan dengan demikian, konduktivitasnya akan meningkat. Jumlah gas yang ada pada lingkungan ditentukan dari perubahan konduktivitas ini.

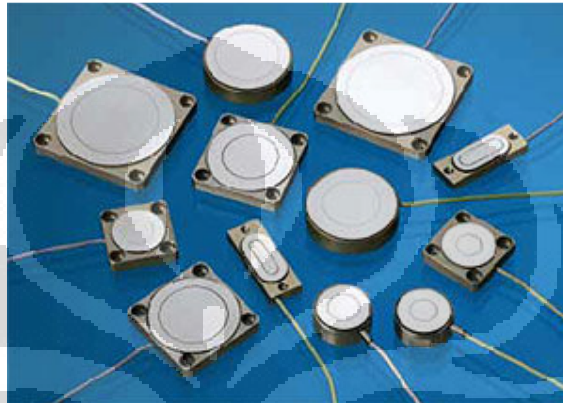
Untuk menghasilkan sensor gas yang lebih efektif dan efisien, para peneliti merencanakan permukaan dari material oksida ini ke ukuran yang jauh lebih kecil, yaitu hingga ukuran nanometer. Efektivitas kerja dapat ditentukan dari sensitivitas material sensor itu sendiri, yaitu seberapa cepat dan efektif penangkapan sinyal fisika dan kimia yang ada pada lingkungan.



Gambar 2.5 Kurva Sensitivitas vs Waktu pada Material Sensor^[31]

Efek dari nanopartikel yang digunakan sebagai aplikasi sensor adalah sensitivitas material yang lebih tinggi dibandingkan material ruah, seperti yang terlihat pada Gambar 2.5. Peningkatan performa kerja pada permukaan ini

dilakukan dengan mereduksi ukuran sehingga luas permukaan yang dihasilkan dari material ini meningkat dan daerah kontaknya juga lebih besar. Dengan demikian, daerah antarmuka yang bereaksi akan semakin banyak dan performa kerja akan meningkat. Contoh aplikasi nanosensor ZnO dengan berbagai bentuk dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Aplikasi Nanosensor^[32]

2.1.7 Aplikasi Perlindungan terhadap Sinar UV

Macam-macam perlindungan terhadap sinar UV umumnya diaplikasikan dalam bentuk kosmetik dan bahan kecantikan lainnya. Penampakan fisik dari serbuk nanopartikel ZnO yang berwarna putih mengindikasikan bahwa serbuk ini mampu menghalangi radiasi sinar UV dan seringkali digunakan untuk kosmetik. Formulasi khusus bahan dasar kosmetik dengan menggunakan nanopartikel dilakukan dengan tujuan hasil pemakaian pada kulit yang tidak berlebihan serta tidak menutup pori-pori kulit.

Selain kosmetik, serbuk nanopartikel ZnO juga dapat difabrikasi lebih lanjut menjadi bahan utama pada tabir surya (*sunscreen*). Ketika digunakan sebagai campuran pada tabir surya, nanopartikel ZnO yang diaplikasikan tidak akan meresap ke dalam kulit, melainkan tetap pada permukaan kulit dan hanya berfungsi untuk menghalangi sinar UV, baik sinar UV-A (320-40 nm) dan UV-B (280-320 nm). Proses penghalangan ini bertujuan untuk melindungi kulit dan mencegah terjadinya kanker kulit akibat radiasi UV.

Aplikasi lainnya adalah pakaian yang dicelup ke dalam larutan berisi nanopartikel ZnO dan dikeringkan dengan tujuan mengabsorpsi sinar UV yang terpapar.^[33] Nanopartikel ZnO yang terdispersi ke dalam serat pakaian akan menyerap sinar UV sehingga tubuh pemakai akan terlindungi dari radiasi matahari. Terkait dengan aplikasi pada subbab 1.1.4, nanopartikel ZnO yang diaplikasikan pada produk tekstil dapat meningkatkan karakteristik antimikrobal, serta UV-absorption dan *self cleaning*. Pada Gambar 2.7 ditunjukkan aplikasi nanopartikel ZnO sebagai perlindungan terhadap sinar UV.



Gambar 2.7. Aplikasi Nanopartikel pada *Sunblock* (kiri) dan Kosmetik (kanan)^[34,35]

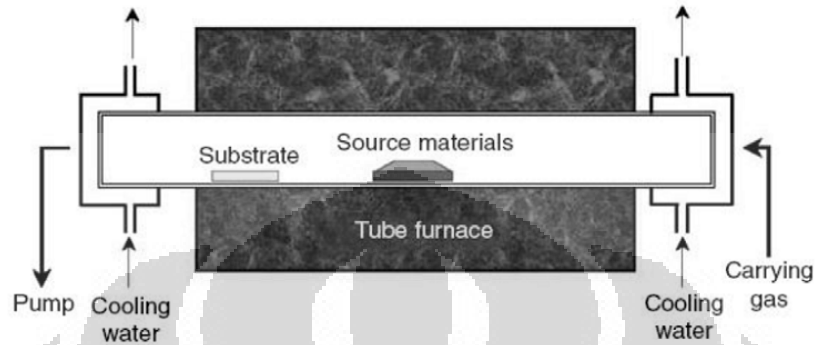
2.2 Teknik-teknik Sintesis Nanostruktur ZnO

Metode sintesis struktur ZnO berukuran nano telah dilakukan dengan berbagai cara. Salah satu metode yang cukup sering dilakukan dan diteliti adalah metode presipitasi dengan hasil berupa serbuk nanopartikel ZnO. Selain metode presipitasi, ada metode kimiawi basah lain yang lebih umum digunakan, yaitu sol-gel. Teknik-teknik lain yang banyak digunakan dalam sintesis nanostruktur ZnO akan dijelaskan berikut ini.

2.2.1 Teknik Evaporasi Termal

Teknik evaporasi termal termasuk ke dalam teknik fabrikasi nanomaterial yang paling populer dan memiliki tingkat keberhasilan yang baik dengan berbagai karakteristik akhir yang diinginkan. Dasar dari teknik ini adalah proses sublimasi material sumber yang berbentuk serbuk pada temperatur tinggi dan deposisi

serbuk ini pada substrat untuk menghasilkan bentuk nanostruktur yang diinginkan. Skema proses ini dapat dilihat pada Gambar 2.8 di bawah ini.



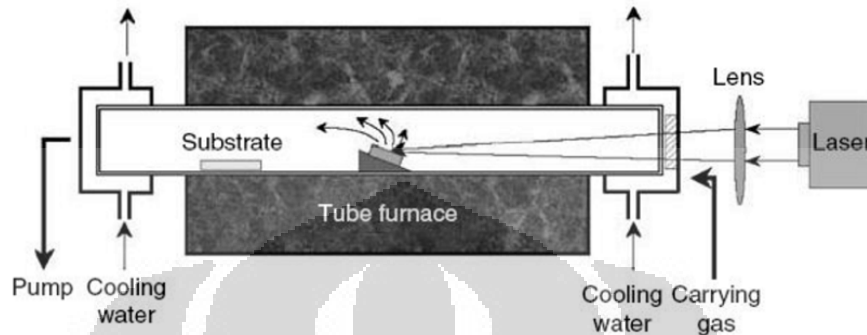
Gambar 2.8. Ilustrasi teknik evaporasi termal^[36]

Proses sintesis dilakukan pada tabung (*tube*) alumina atau kuarsa yang diletakkan secara horizontal pada dapur. Serbuk oksida dengan tingkat kemurnian yang tinggi diletakkan di tengah-tengah *tube* yang memiliki temperatur paling tinggi. Substrat sebagai tempat melekatnya material nanostruktur diletakkan pada daerah aliran gas. Substrat ini dapat berupa *silicon wafer*, *polycrystalline alumina*, atau *single crystal alumina*. Kedua ujung *tube* akan ditutupi dengan tutup yang terbuat *stainless steel*. Selama proses berlangsung, dilakukan pendinginan pada bagian ujung *tube* untuk menghasilkan gradien temperatur yang tepat sehingga terbentuk material nanostruktur yang diinginkan.^[36]

2.2.2 Teknik *Laser Ablation*

Teknik *laser ablation* merupakan salah satu teknik fabrikasi nanostruktur yang efektif, terutama untuk nanostruktur satu dimensi (*one-dimensional nanostructure*, 1D) yang umumnya digunakan untuk aplikasi semikonduktor.^[36] Pada teknik ini, deposisi uap terjadi secara dua dimensi, dimana target diletakkan pada bagian atas *tube*. Teknik *laser ablation* menggabungkan teknik *pulse laser deposition* dan evaporasi termal, dengan melakukan beberapa modifikasi lain, seperti yang terlihat pada Gambar 2.9. Adapun teknik *pulse laser deposition*

biasanya digunakan untuk fabrikasi *thin film* (*two dimensional*, 2D), dengan prinsip kerja yang sama dengan *physical vapor deposition*.



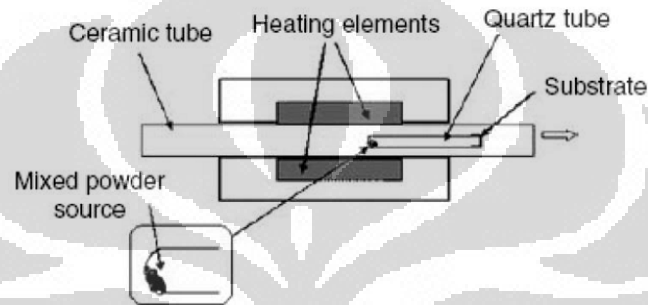
Gambar 2.9. Ilustrasi proses *laser ablation*^[36]

Material sumber dilekatkan pada krusibel alumina yang memiliki sudut 45° terhadap sinar laser yang datang, serupa dengan teknik evaporasi termal, temperatur dapur yang digunakan berkisar antara 500 dan 800°C . Ketika temperatur yang akan digunakan sudah tercapai, sinar laser ditembakkan ke arah material sumber sampai menguap. Kemudian uap dari material sumber ini dideposisikan dengan cepat ke substrat dengan bantuan katalis logam. Temperatur proses serta jarak antara material sumber dan substrat perlu diatur dan dijaga sedemikian sehingga proses berjalan dengan efektif. Temperatur proses yang rendah dan jarak antara material sumber dan substrat yang terlalu jauh akan mengakibatkan uap mengalami nukleasi homogen dan pertumbuhan selama proses perpindahan.

Teknik *laser ablation* tepat dilakukan untuk fabrikasi nanostruktur dengan material dengan komposisi kimia yang kompleks. Penggunaan sinar laser dengan kekuatan yang besar membolehkan material sumber untuk tersublimasi pada suhu yang relatif rendah. Dengan variasi kekuatan dan frekuensi dari sinar laser, kepadatan dari uap yang dihasilkan dari material sumber dapat diatur sehingga tercapai ukuran dan kontrol pertumbuhan yang optimum.

2.2.3 Teknik *Physical Vapor Deposition* (PVD)

Teknik deposisi uap secara fisik ini membutuhkan temperatur yang tinggi untuk melakukan proses evaporasi pada material dasar untuk disublimasi pada material substrat dengan lingkungan yang dialiri gas inert. Teknik ini dapat menghasilkan nanostruktur ZnO melalui evaporasi serbuk Zn, campuran antara Zn dengan material lain seperti Se, atau campuran antara ZnO dan grafit.^[37]



Gambar 2.10. Ilustrasi proses PVD^[37]

Proses ini menggunakan listrik, sinar laser, *electron beam*, atau plasma untuk menguapkan material dasar. Uap dari material dasar akan diarahkan ke substrat dengan bantuan gas argon yang bersifat inert atau campuran gas argon dengan oksigen dan hidrogen.^[38] Nanostruktur yang umumnya menggunakan metode ini adalah *nanorod* dan *nanowire* (*one dimensional*, 1D).

2.2.4 Teknik Kimiawi Basah

Kebanyakan sintesis dari kristal ZnO dilakukan dengan metode *solid-state* yang menggunakan temperatur tinggi. Cara ini membutuhkan banyak energi dalam prosesnya. Temperatur proses yang tinggi menghasilkan konsumsi energi yang lebih banyak dan sulitnya dilakukan pengontrolan terhadap pertumbuhan kristal. Untuk mengatasi kekurangan dari metode ini, maka dilakukan alternatif metode sintesis yang memiliki konsumsi energi lebih rendah dan kontrol pertumbuhan yang lebih baik. Penelitian mengenai sintesis nanopartikel ZnO telah

dilakukan dengan menggunakan metode berbasis larutan yang sederhana, yaitu metode kimiawi basah.

Fabrikasi nanopartikel ZnO melalui teknik kimiawi basah dilakukan dengan mencampurkan prekursor awal berupa *zinc acetate*, *zinc nitrate*, atau *zinc chloride* dengan larutan basa kuat sebagai agen pembentuk nukleasi (*nucleation promoting agent*). Teknik kimiawi basah yang umum dilakukan adalah dengan teknik sol-gel dan presipitasi. Teknik sol-gel adalah salah satu teknik kimiawi basah yang melibatkan prekursor berupa larutan koloidal (sol) menjadi padatan atau semi-padatan (gel), sementara teknik presipitasi adalah teknik kimiawi basah yang melibatkan reaksi kimia antara dua atau lebih larutan sehingga menghasilkan endapan logam hidroksida. Keunggulan dari teknik kimiawi basah ini adalah temperatur proses yang rendah sehingga konsumsi energi juga rendah, kemurnian hasil proses yang tinggi, banyaknya pilihan penerapan proses-proses lain pasca proses sol-gel maupun presipitasi, serta persiapan peralatan yang lebih mudah dan murah dibandingkan dengan teknik deposisi lainnya. Namun, kelemahan dari teknik ini adalah kristalinitas dari nanostruktur yang dihasilkan masih rendah, terkait rendahnya temperatur proses yang diaplikasikan.

Teknik kimiawi basah dengan metode sol-gel dipopulerkan oleh Spanhel dan Anderson pada tahun 1991.^[39] Preparasi yang dilakukan oleh Spanhel dan Anderson menunjukkan pembentukan nanopartikel ZnO dengan cara mencampurkan larutan NaOH dan *Zinc acetate dihydrate* yang masing-masing dilarutkan dalam pelarut etanol.

Zinc acetate dihydrate yang dilarutkan dalam etanol telah dibuktikan sebagai *dispersing agent* serta pelarut yang baik dan stabil pada penelitian sebelumnya.^[40] Pencampuran larutan seng asetat dihydrate dan NaOH akan menghasilkan larutan yang transparan, dengan formulasi bahwa larutan ini berada dalam kondisi tepat jenuh dan terjadi reaksi antara larutan seng dan hidroksida dalam skala nano.

Shah dan Al-Shahry^[41] melakukan eksperimen dengan pembuatan nanopartikel ZnO dari prekursor Zn-asetat yang dilarutkan dengan ethanol. Alkohol digunakan sebagai pelarut untuk menunjukkan ikatan C-O siap diuraikan oleh permukaan logam menghasilkan senyawa hidrokarbon dan oksida pada

permukaan. Kemudian Shah dan Al-Shahry melakukan fabrikasi nanorod ZnO dengan mencampurkan larutan prekursor dengan *ethylenediamine* pada 200°C. Pengaruh variasi waktu tahan saat 200°C menunjukkan diameter yang lebih besar seiring dengan semakin lama proses yang dilakukan dalam suhu tersebut. Aneesh, et al^[42] juga melakukan sintesis kimiawi basah Zn-acetat dan NaOH yang dilarutkan dengan metanol. Selanjutnya larutan hasil pencampuran dimasukkan ke dalam *hydrothermal container* untuk dilakukan proses hidrotermal larutan dengan variasi suhu 100, 150, dan 200°C. Setelah didinginkan pada temperatur ruang, larutan berwarna putih tersebut dibilas dengan metanol dan dikeringkan pada suhu 60°C. Hasil eksperimen ini menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur proses yang diaplikasikan, ukuran partikel ZnO yang ditunjukkan oleh grafik XRD meningkat.

Berdasarkan penjelasan mengenai metode kimiawi basah ini, ditentukan metode yang digunakan adalah metode presipitasi karena hasil berupa partikel endapan hidroksida yang didapatkan dari proses ini akan memiliki struktur yang lebih halus. Dengan demikian, terjadi efek ukuran dan antarmuka yang lebih baik terkait kehalusan partikel ini sehingga performa yang dihasilkan akan lebih baik juga. Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi hasil nanopartikel ZnO melalui metode presipitasi ini antara lain konsentrasi dan reaktan yang digunakan, serta kondisi pH, sehingga hal-hal ini perlu diperhatikan dan sebisa mungkin dikontrol selama proses sintesis berlangsung.

2.3 Teknik Hidrotermal

Proses hidrotermal dapat diartikan sebagai reaksi dari keseragaman dari nanopartikel atau ketidakseragaman dari material ruah (*bulk material*) yang terjadi dengan adanya pelarut yang encer di bawah kondisi temperatur dan tekanan yang tinggi agar terjadi reaksi dan rekristalisasi material yang tidak larut pada kondisi biasa. Metode ini memiliki beberapa keuntungan dibandingkan dengan metode lainnya, yaitu penggunaan energi yang rendah karena temperatur operasi yang rendah, proses yang sederhana, biaya yang lebih rendah, kontrol nukleasi yang

lebih baik, bebas polusi (karena reaksi dilakukan pada sistem tertutup), dispersi yang lebih tinggi, serta tingkat reaksi yang tinggi.^[43]

Dalam melakukan proses hidrotermal, faktor yang utama untuk diperhatikan adalah lingkungan kimia yang sesuai dengan material yang diproses. Proses ini memakan waktu yang lebih lama dibandingkan dengan proses deposisi atau proses lainnya, namun tingkat kristalinitas yang dihasilkan serta kontrol terhadap ukuran dan bentuk partikel dari proses hidrotermal memiliki poin yang lebih baik. Oleh karena itu, metode hidrotermal banyak dilakukan dalam proses pembuatan material berskala nano. Untuk mendapatkan hasil yang diinginkan, variabel-variabel yang perlu diperhatikan adalah temperatur, tekanan, serta potensial kimia selama proses.

Berdasarkan penelitian sebelumnya,^[44] dilakukan studi pengaruh waktu tahan pada proses pra-hidrotermal terhadap ukuran kristalit dan kristalinitas nanopartikel ZnO yang dihasilkan. Penelitian ini meliputi sintesis nanopartikel ZnO dengan metode presipitasi dan upaya peningkatan kristalinitas dengan variasi waktu tahan proses pra-hidrotermal. Semakin lama waktu tahan proses pra-hidrotermal dengan temperatur yang konstan, dilaporkan terjadinya peningkatan ukuran kristalit dan tingkat kristalinitas nanopartikel ZnO. Pada proses pra-hidrotermal ini terjadi pembentukan inti dari nanopartikel ZnO dan terjadi pertumbuhan yang terkontrol, sehingga tingkat kristalinitas yang dihasilkan tinggi. Pada penelitian lain juga dilaporkan bahwa kristalinitas nanopartikel TiO₂ yang disintesis dengan metode sol-gel meningkat secara signifikan melalui perlakuan pasca-hidrotermal dengan pemanfaatan uap air bertekanan pada wadah tertutup (*hydrothermal container*) pada temperatur 150°C.^[45]

Penelitian yang dilakukan oleh Yuwono, et al^[46-48] menunjukkan bahwa proses hidrotermal yang dilakukan pada material logam oksida TiO₂ pada rangkaian proses sol-gel dapat menghasilkan tingkat kristalinitas yang tinggi, dengan tetap mempertahankan ukurannya pada skala di bawah 10 nm tanpa terjadi agregasi. Dalam penelitian tersebut dilaporkan dengan perlakuan pasca-hidrotermal ini, nanokristalin TiO₂ berukuran 10-15 nm dapat dicapai dengan melalui mekanisme pembelahan (*cleavage*) jaringan Ti-O-Ti yang kaku sebagai penyebab tingkat amorfus yang tinggi pada nanopartikel hasil sol-gel, untuk

selanjutnya hasil pemotongan tersebut kemudian melakukan penyusunan ulang (*rearrangement*) dan memadat membentuk nanokristalin TiO₂. Hal ini penting agar fasa inorganik TiO₂ dan ZnO yang akan difabrikasi melalui teknik sol-gel dan pasca-hidrotermal pada penelitian ini akan memiliki kristalinitas tinggi.

Teknik hidrotermal merupakan teknik sintetik alternatif yang menjanjikan, terkait temperatur proses yang rendah dan kemudahan dalam mengontrol ukuran partikel. Keunggulan dari sintesis serbuk ZnO dengan menggunakan teknik hidrotermal^[42], antara lain: (1) mampu dihasilkannya partikel berukuran nano, (2) reaksi tetap dapat terjadi dengan kondisi proses yang sederhana, (3) serbuk nanopartikel dapat dibuat dengan morfologi yang berbeda dengan kontrol terhadap kondisi proses, serta (4) sifat akhir serbuk yang diberikan perlakuan hidrotermal memiliki sifat yang berbeda dengan yang tidak diberi perlakuan.

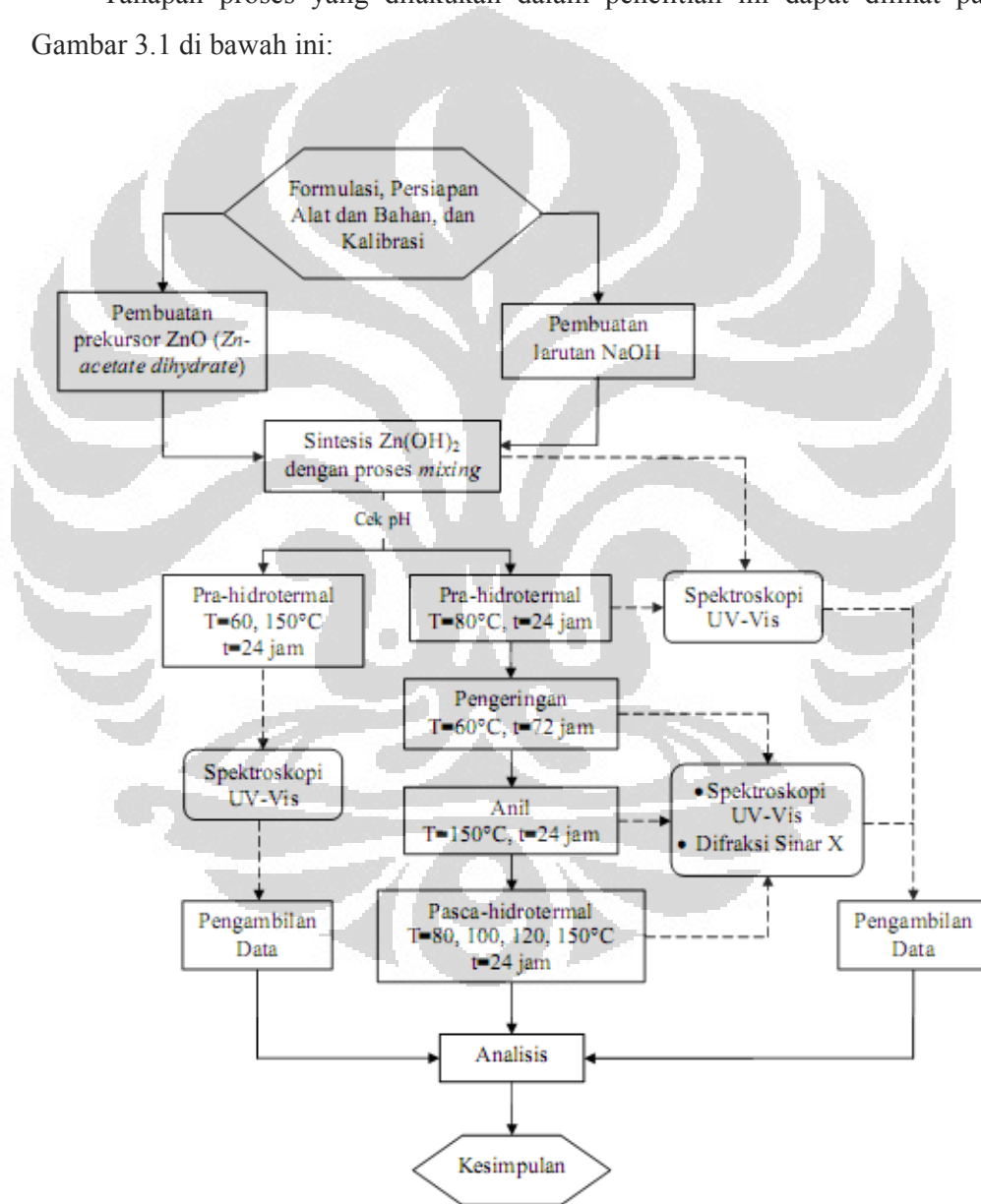
Proses pasca-hidrotermal serbuk nanopartikel di dalam *hydrothermal container* dengan uap air bertekanan ditujukan untuk meningkatkan kristalinitas nanopartikel ZnO yang dihasilkan, namun tetap pada berukuran pada skala nanometer dan terdispersi merata dalam keterkaitannya dengan efek permukaan (*surface to volume ratio effect*) dari partikel ZnO. Hipotesis yang dapat dibuktikan adalah dari variasi temperatur proses pasca-hidrotermal setelah proses pra-hidrotermal, pengeringan, dan anil diharapkan dihasilkan variasi ukuran kristalit dan kristalinitas nanopartikel ZnO.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

Tahapan proses yang dilakukan dalam penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 3.1 di bawah ini:



Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian

Rangkaian penelitian ini dibagi atas beberapa tahapan sesuai dengan Gambar 3.1, yaitu : (i) Proses Pembuatan Larutan, (ii) Sintesis $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dengan Proses Pencampuran (*Mixing*), (iii) Pra-hidrotermal, (iv) Pembuatan Serbuk Nanopartikel ZnO dengan Pengeringan, (v) Anil, (vi) Pasca-hidrotermal, dan (vii) Karakterisasi Serbuk Nanopartikel ZnO .

3.2 Peralatan dan Bahan

Peralatan dan bahan digunakan dalam penelitian ini, mulai dari pembuatan larutan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ hingga didapat hasil berupa serbuk ZnO , antara lain:

Peralatan:

- Labu Erlenmeyer 100 mL
- Gelas ukur 50 mL dan 25 mL
- Spatula
- Timbangan digital
- *Magnetic stirrer*
- *Magnetic bar*
- Buret
- Pipet tetes
- Cawan petri
- Kertas pH (*pH indicator*)
- *Hydrothermal container*
- Oven
- Dryer
- *Aluminum foil*
- Parafilm

Bahan:

- 1.11 gram $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich
- 0.40 gram NaOH, Merck
- 100 mL ethanol 95%, Merck
- Aquades

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Proses Pembuatan Larutan

Teknik presipitasi yang digunakan dalam penelitian ini memiliki metode yang sedikit berbeda dengan teknik kimiawi basah lainnya, seperti misalnya dengan teknik sol-gel. Proses pencampuran pada teknik sol-gel menghasilkan larutan yang memiliki karakteristik optik yang *opaque* (tidak dapat ditembus cahaya). Sementara itu, dari teknik presipitasi diharapkan tidak adanya endapan pada larutan hasil pencampuran sehingga larutan ini harus memiliki karakteristik yang transparan. Untuk menjadikan agar larutan tetap transparan, penulis melakukan formulasi sedemikian sehingga larutan akan menghasilkan kondisi yang tepat jenuh.

Persiapan awal yang dilakukan adalah pencampuran 0.55 gram serbuk *zinc-acetate dihydrate* ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ke dalam 50 mL etanol 95% sebagai larutan pertama dan pencampuran 0.20 gram NaOH ke dalam 50 mL etanol murni sebagai larutan kedua. Pencampuran masing-masing larutan ini dilakukan pada alat *magnetic stirrer* dengan *magnetic bar* yang diputar dengan skala stir ± 5 dalam temperatur ruang selama sekitar 2 jam.

Setelah proses pencampuran larutan pertama ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -etanol) dan larutan kedua (NaOH-etanol) selesai, dilakukan proses pencampuran larutan kedua ke dalam larutan pertama dengan metode *dropwise* pada alat *magnetic stirrer* dengan skala stir ± 4 dalam temperatur ruang. Metode *dropwise* adalah metode pencampuran larutan yang dilakukan secara tetes demi tetes untuk mengoptimalkan proses reaksi yang terjadi antara kedua larutan yang dicampurkan sehingga larutan yang dihasilkan tetap transparan dan tidak mengalami pengendapan. Metode *dropwise* dapat dikatakan sebagai poin utama dalam menghasilkan larutan campuran yang transparan, selain dari volume larutan NaOH yang ditetaskan ke dalam larutan Zn-asetat.

Salah satu eksperimen yang dilakukan adalah penambahan reagen larutan NaOH dan etanol dengan volume reagen yang berbeda dari molaritas yang sama untuk menghasilkan larutan hasil campuran yang tetap transparan. Volume yang divariasikan pada eksperimen ini adalah sebanyak 3, 6, 9, 12, dan 20 mL.

3.3.2 Sintesis Zn(OH)₂ dengan Proses Pencampuran (*Mixing*)

Berdasarkan eksperimen yang dilakukan pada proses 3.3.1, penulis mendapatkan hasil volume optimum dari campuran NaOH-etanol sehingga didapat kondisi prekursor yang tepat jenuh, yaitu sebanyak 20 mL. Selanjutnya, proses sintesis Zn(OH)₂ dilakukan dengan metode yang sama dengan metode eksperimen pada proses 3.3.1:

- Penimbangan 0.55 gram Zn(CH₃COO)₂·2H₂O yang kemudian dilarutkan pada 50 mL etanol sebagai larutan pertama
- Penimbangan 0.20 gram NaOH yang juga dilarutkan pada 50 mL etanol sebagai larutan kedua

Penimbangan bahan dilakukan dengan alat timbangan digital dan pencampuran masing-masing bahan dilakukan dengan *magnetic stirrer* dengan skala ± 5 pada temperatur ruang. Selanjutnya, dilakukan pencampuran 20 mL larutan kedua ke dalam larutan pertama dengan metode *dropwise* dengan alat *magnetic stirrer* dengan skala ± 4 pada temperatur ruang. Pencampuran (*stirring*) yang dilakukan dilanjutkan selama 3 jam agar terjadi hasil campuran yang merata dan tetap transparan namun tidak terjadi perubahan (*bulking*). Setelah itu, dilakukan pengukuran pH untuk menjaga kadar keasaman dari larutan.

3.3.3 Proses Pra-Hidrotermal

Berdasarkan proses 3.3.2, didapat hasil larutan campuran Zn(OH)₂ yang memiliki karakteristik optik transparan dan volume ± 70 mL. Setelah itu, dilakukan pemindahan ± 45 mL larutan tersebut ke dalam *hydrothermal container* yang memiliki ukuran volume sekitar 45 mL. Temperatur yang ditetapkan untuk proses pra-hidrotermal ini didasarkan pada eksperimen serupa dengan variabel temperatur 60, 80, dan 150°C dengan waktu tahan konstan masing-masing selama 24 jam. Hasil yang diinginkan setelah proses ini adalah larutan yang sudah memiliki endapan dengan karakteristik optik yang masih translusen, dengan

asumsi bahwa kristalit yang dihasilkan masih dalam skala nanometer dan belum terjadi perubahan.



Gambar 3.2. *Hydrothermal container*

Pada karakterisasi larutan, digunakan 4 sampel dengan variasi temperatur proses pra-hidrotermal, dengan kode yang ditunjukkan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1. Kode karakterisasi sampel larutan dengan variabel temperatur proses pra-hidrotermal

Kode Sampel	Temperatur Pra-Hidrotermal (°C)
To	Sebelum pra-hidrotermal
A	60
B	80
C	150

3.3.4 Proses Pengeringan

Setelah proses pra-hidrotermal yang menghasilkan fasa sampel berupa larutan, proses selanjutnya adalah pengeringan nanopartikel ZnO. Berdasarkan eksperimen berupa variasi temperatur pada proses pra-hidrotermal, ditentukan satu temperatur yang menjadi dasar untuk proses selanjutnya, yaitu temperatur 80°C (sampel B). Larutan setelah proses pra-hidrotermal ini dituang ke dalam

wadah berupa cawan petri yang steril dan dimasukkan ke dalam oven dengan temperatur 60°C selama 3 hari agar didapat hasil berupa serbuk nanopartikel ZnO.

3.3.5 Proses Anil

Proses anil dilakukan dengan cara memasukkan cawan petri berisi serbuk hasil pengeringan larutan ke dalam oven dengan temperatur 150°C selama 24 jam. Tujuan dari anil ini adalah untuk menginisiasi pembentukan *nuclei* ZnO sehingga kristalinitas nanopartikel yang dihasilkan lebih baik.^[49] Selain itu, proses anil juga bertujuan untuk menghilangkan kelembapan dan pengotor (*impurities*) tanpa mempengaruhi ukuran dan struktur kristal.^[50]

3.3.6 Proses Pasca-Hidrotermal

Proses pasca-hidrotermal adalah proses yang dilakukan dengan memanfaatkan uap air bertekanan tinggi untuk meningkatkan reaksi kristalisasi fasa ZnO. Pada proses ini, penulis membagi sampel menjadi 4 variasi temperatur, yaitu 80, 100, 120, dan 150°C. Dengan variasi ini, diharapkan ada perbedaan kristalinitas dari masing-masing sampel. Proses pasca-hidrotermal dilakukan dengan menggunakan *hydrothermal container* yang di dalam tabungnya dilengkapi dengan dudukan (*stand*) yang terbuat dari kawat baja. Hal ini ditujukan agar sampel tidak terendam dengan air. Selanjutnya, *container* ini dimasukkan ke dalam oven selama 24 jam dengan keempat variasi yang telah disebutkan sebelumnya.

3.3.7 Karakterisasi Nanopartikel ZnO

Setelah dilakukan proses pra-hidrotermal dengan temperatur 80°C selama 24 jam, sampel B menunjukkan karakteristik optik yang *transluscent*. Kemudian, dilakukan proses pengeringan untuk menghasilkan serbuk nanopartikel ZnO. Pada penelitian ini dilakukan beberapa karakterisasi, yaitu ketika sampel masih dalam fasa larutan (sebelum dan setelah proses pra-hidrotermal) dan dalam fasa padatan

(setelah proses pengeringan, anil, dan pasca-hidrotermal). Karakterisasi yang dilakukan ketika dalam fasa larutan adalah pengujian energi celah pita dengan metode spektroskopi UV-Vis (*UV-Vis spectrometry*). Sementara itu, karakterisasi yang dilakukan ketika dalam fasa padatan adalah spektroskopi UV-Vis dan pengujian komposisi dengan difraksi sinar X.

Pada karakterisasi nanopartikel ZnO, digunakan 6 sampel dengan kode yang ditunjukkan pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2. Kode karakterisasi sampel nanopartikel ZnO

Kode Sampel	Hasil Perlakuan
B-Dry	Pengeringan
B-Anil	Pengeringan dan Anil 150°C
B-PH80	Pengeringan, Anil 150°C, dan Pasca-hidrotermal 80°C
B-PH100	Pengeringan, Anil 150°C, dan Pasca-hidrotermal 100°C
B-PH120	Pengeringan, Anil 150°C, dan Pasca-hidrotermal 120°C
B-PH150	Pengeringan, Anil 150°C, dan Pasca-hidrotermal 150°C

3.3.7.1 Spektroskopi UV-Vis

Spektroskopi UV-Vis adalah metode pengukuran panjang gelombang dan intensitas absorbansi larutan terhadap cahaya ultraviolet dan cahaya tampak. Spektrum UV-Vis dapat menunjukkan kemampuan absorbansi nanopartikel ZnO berdasarkan perbandingan intensitas cahaya ultraviolet dan cahaya tampak. Selain itu, spektrum UV-Vis juga dapat menunjukkan hubungan antara tepi absorbansi dasar dan energi foton yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi yang memiliki energi lebih tinggi. Hubungan ini dapat dibuktikan melalui persamaan Tauc^[51]:

$$(\alpha_0 - hv) = A(hv - E_g) \quad (3.1)$$

dimana α_0 = koefisien absorpsi linear; $h\nu$ = energi foton yang masuk; A = parameter lebar tepi; dan E_g = energi celah pita optik. Dari persamaan tersebut, akan didapat nilai energi celah pita dari nanopartikel ZnO.

Proses pengujian dilakukan di Laboratorium Afiliasi Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia. Pengujian ini dilakukan ketika sampel dalam fasa larutan dan serbuk. Tujuan dari pengujian ini secara khusus antara lain untuk mengetahui perubahan besar energi celah pita dan ukuran nanopartikel pada tiap-tiap tahapan proses yang dilakukan. Mekanisme pengujian yang dilakukan adalah memasukkan sedikit sampel larutan dan sampel serbuk ke dalam wadah yang sudah didesain untuk penggunaan alat spektrofotometer. Adapun pengujian untuk sampel larutan dan sampel serbuk dilakukan secara terpisah.

3.3.7.2 Difraksi Sinar-X (X-Ray Diffraction, XRD)

Tujuan utama dilakukannya pengujian XRD pada penelitian ini adalah untuk mengkonfirmasi fasa dan ukuran rata-rata kristalit yang dihasilkan. Data eksperimen yang dihasilkan dari pengujian ini adalah berupa grafik hubungan antara intensitas dan besar sudut 2θ dengan posisi puncak-puncak tertentu. Masing-masing posisi puncak ini dibandingkan dengan *database* yang diperoleh dari ICDD (*International Center for Diffraction Data*) atau COD (*Crystallography Open Database*) untuk mendapatkan informasi fasa yang sesuai dengan sampel nanopartikel ZnO. Sementara itu, pengukuran ukuran kristalit nanopartikel ZnO dapat dilakukan berdasarkan persamaan Scherrer^[52]:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.2)$$

dimana: t = ukuran kristalit rata-rata; λ = panjang gelombang sinar X; θ = sudut Bragg; dan B = besar pelebaran pada ketinggian setengah dari puncak maksimum difraksi (*full width at half maximum*, FWHM).

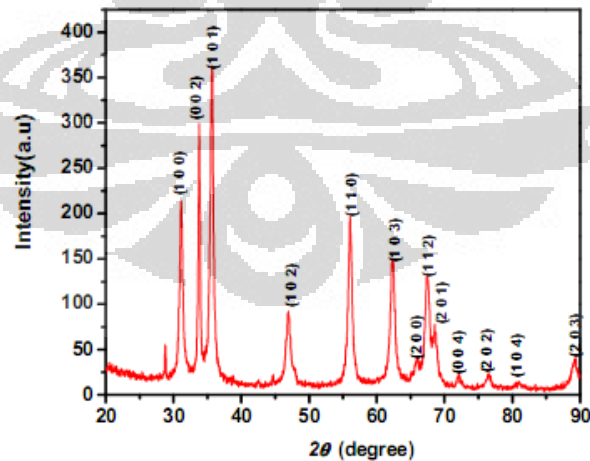
Analisis nilai pelebaran (*broadening*) dari tiap kristal pada sampel dilanjutkan untuk mengestimasi ukuran kristalit nanopartikel ZnO. Puncak

tertinggi yang dihasilkan dari tiap sampel akan menunjukkan nilai FWHM. Kemudian, titik-titik data nilai FWHM dan besar sudut 2θ dari tiap puncak diplot ke dalam grafik sebaran dan dibuat persamaan garis $y = mx + c$ sesuai dengan interpolasi dari data-data tersebut. Konstanta (c) dari persamaan ini merupakan nilai yang diperlukan untuk menghitung besar kristalit, dengan menggunakan turunan dari persamaan Scherrer. Didapat hubungan antara nilai c dan ukuran kristalit sebagai berikut.

$$t = \frac{k\lambda}{c} \quad (3.3)$$

dimana t adalah ukuran kristalit rata-rata, k adalah konstanta Scherrer (0.899), λ adalah panjang gelombang sinar X (0.15406 nm), dan c adalah konstanta pada persamaan garis hasil interpolasi data.

Pada bab sebelumnya telah disebutkan bahwa struktur kristal ZnO yang umum ditemukan adalah struktur *wurtzite*. Dengan proses sintesis yang dilakukan pada temperatur rendah, diasumsikan bahwa struktur kristal dari nanopartikel ZnO hasil proses presipitasi adalah *wurtzite*. Pada Gambar 3.3 ditunjukkan pola difraksi dari nanopartikel ZnO dengan struktur *wurtzite*.



Gambar 3.3. Pola difraksi hasil pengujian XRD nanopartikel ZnO^[53]

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini dibahas hasil yang diperoleh selama penelitian berlangsung, yaitu proses sintesis nanopartikel ZnO dan karakterisasinya yang terkait dengan ukuran kristalit dan energi celah pita yang dihasilkan. Pembahasan yang dilakukan terdiri dari dua bagian, yaitu ketika sampel dalam fasa larutan dan dalam fasa serbuk.

4.1 Larutan Zn-asetat dan NaOH

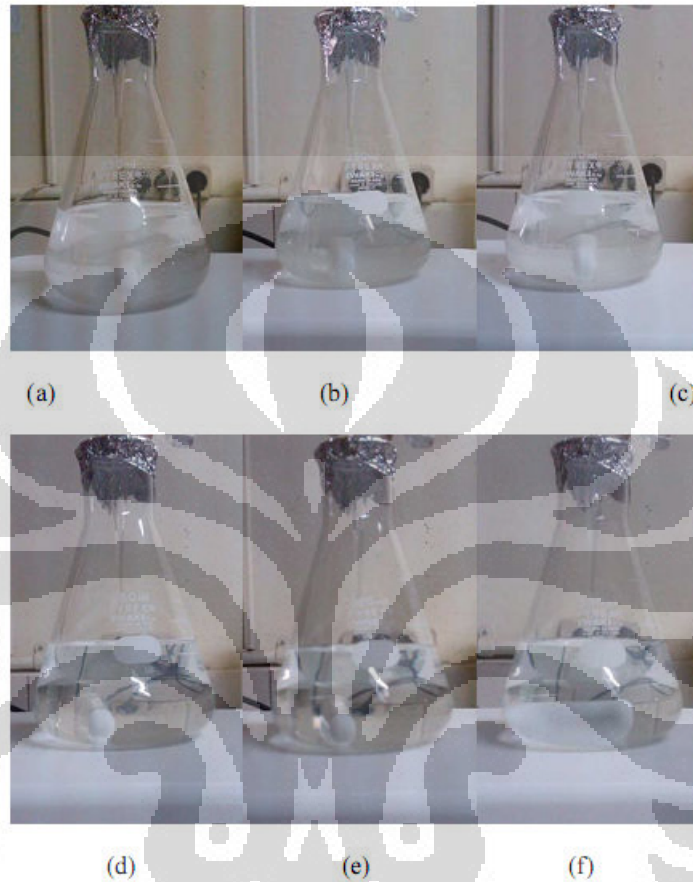
4.1.1 Formulasi dan Proses Pencampuran Larutan

Fabrikasi nanopartikel ZnO ini dilakukan berdasarkan metode kimiawi basah yang dipopulerkan oleh Spanhel dan Anderson.^[39] Pada penelitian mereka, fabrikasi nanopartikel ZnO dilakukan dengan penambahan LiOH ke dalam seng asetat yang dilarutkan ke dalam etanol. Sementara itu, dilakukan beberapa modifikasi pada penelitian ini, yaitu penggantian pereaksi dari LiOH menjadi NaOH. Penambahan NaOH ini dilakukan sedemikian sehingga didapat hasil pencampuran yang tepat jenuh dan sesuai dengan formulasi jumlah mol yang dilakukan sebelum proses.

Berdasarkan beberapa penelitian, didapat hasil bahwa penambahan NaOH ke dalam larutan seng asetat yang mulanya berwarna putih keruh akan menghasilkan larutan campuran yang transparan dan setelah itu akan kembali keruh. Hasil campuran yang transparan ini diartikan sebagai kondisi tepat jenuh, dimana reaksi antara larutan natrium hidroksida (NaOH) dan larutan seng asetat berlangsung secara optimum dan diasumsikan bahwa belum ada proses presipitasi yang terjadi pada kondisi ini.

Sebelum dilakukan fabrikasi secara menyeluruh, dilakukan eksperimen untuk menentukan jumlah volume larutan NaOH yang harus ditambahkan ke dalam larutan seng asetat. Tujuan dari formulasi ini adalah untuk mendapatkan larutan hasil pencampuran yang masih transparan. Variasi volume yang dilakukan

adalah sebanyak 0, 3, 6, 12, 20, dan 25 mL. Pada Gambar 4.1 ditunjukkan bahwa variasi volume ini menghasilkan perubahan visual pada larutan.



Gambar 4.1. Tampilan visual larutan campuran NaOH dan seng asetat dengan volume NaOH sebanyak (a) 0, (b) 3, (c) 6, (d) 12, (e) 20, dan (f) 25 mL.

Larutan prekursor adalah larutan seng asetat 0.05 M, yang merupakan hasil pelarutan 0.55 gram seng asetat dihydrate ke dalam 50 mL ethanol. Kemudian pereaksinya adalah larutan NaOH 0.1 M, yang merupakan hasil pelarutan 0.20 gram NaOH ke dalam 50 mL ethanol. Kondisi awal larutan prekursor sebelum dicampur adalah seperti yang terlihat pada poin (a) Gambar 4.1, yaitu masih berwarna putih keruh. Penambahan larutan NaOH 0.1 M secara bertahap mulai dari 3, 6, 12, dan 20 mL menunjukkan perubahan visual pada larutan prekursor, yaitu menjadi lebih transparan. Dari hasil eksperimen, prekursor dengan penambahan NaOH sebanyak 20 mL memiliki tampilan visual paling transparan

di antara semua sampel. Hal ini menunjukkan bahwa pada volume 20 mL, interaksi antara seng asetat dan NaOH berlangsung secara optimum dan berada pada kondisi tepat jenuh. Sementara itu, penambahan NaOH sebanyak 25 mL menghasilkan larutan yang kembali berwarna keruh. Hal ini menunjukkan bahwa larutan campuran ini sudah melewati batas jenuh dan terjadi presipitasi seng hidroksida ($Zn(OH)_2$). Persamaan reaksi yang terjadi pada pencampuran kedua larutan dapat dilihat pada Persamaan 4.1 di bawah ini.



Pada larutan prekursor yang digunakan, berdasarkan rasio stoikiometri dari Zn^{2+} dan OH^- , dihasilkan presipitat $Zn(OH)_2$ dan ion $Zn(OH)_4^{2-}$ seperti pada Persamaan 4.2 dan 4.3 berikut ini.



Ion seng (Zn^{2+}) dari larutan seng asetat dan ion hidroksida (OH^-) dari larutan NaOH akan menghasilkan presipitat $Zn(OH)_2$. Presipitat $Zn(OH)_2$ ini akan terurai menjadi Zn^{2+} dan $2OH^-$ setelah proses pra-hidrotermal dan menjadi awal dari pembentukan kristalit nanopartikel ZnO.^[42] Dengan tampilan visual larutan campuran antara 20 mL larutan NaOH dan 50 mL larutan seng asetat yang masih transparan, diasumsikan bahwa kondisi larutan adalah tepat jenuh dan reaksi berlangsung secara optimum. Dari hasil ini, diharapkan pada proses selanjutnya, yaitu pra-hidrotermal dan pengeringan, partikel yang dihasilkan sudah dalam ukuran nanometer.

4.1.2 Larutan Prekursor Hasil Proses Pra-Hidrotermal

Setelah proses pencampuran larutan, dilakukan proses pra-hidrotermal di dalam *hydrothermal container*. Larutan hasil pencampuran dimasukkan ke dalam *hydrothermal container* dan didapat hasil berupa larutan yang memiliki tampilan

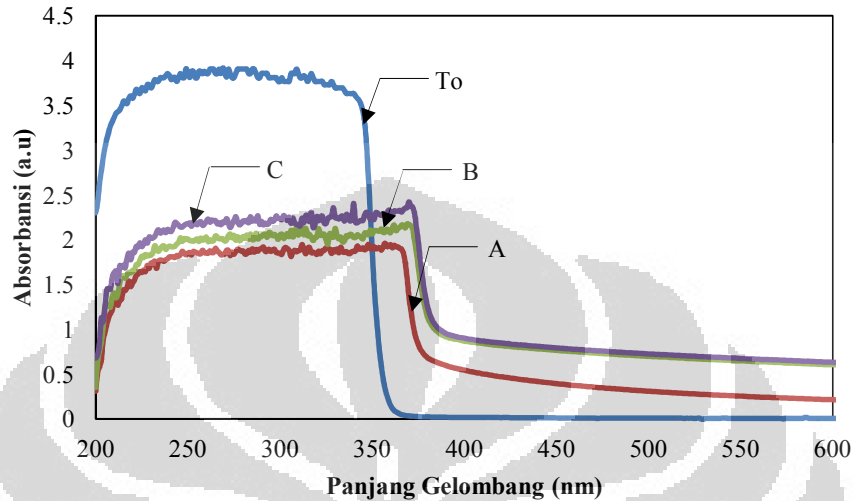
visual yang keruh. Sebelumnya, telah dilakukan eksperimen untuk menentukan temperatur pra-hidrotermal yang optimum. Variasi temperatur yang digunakan adalah 60, 80, dan 150 °C, dengan waktu tahan konstan selama 24 jam. Penamaan sampel untuk eksperimen ini adalah To untuk sampel sebelum proses pra-hidrotermal, A untuk temperatur 60 °C, B untuk 80 °C, dan C untuk 150 °C, sebagaimana telah ditunjukkan oleh Tabel 3.1. Berdasarkan eksperimen ini, semakin tinggi suhu proses pra-hidrotermal yang diaplikasikan, penampakan visual larutan menjadi semakin *opaque*. Di antara ketiga temperatur ini, pada kondisi temperatur 80 °C larutan memiliki tampilan visual yang lebih translusen.

Pada proses pra-hidrotermal, tekanan uap akan melarutkan presipitat Zn(OH)₂ yang terbentuk pada proses pencampuran menjadi ion-ion Zn²⁺ dan OH⁻ kembali. Ketika jumlah ion-ion ini telah melebihi nilai kritis yang mencukupi untuk pembentukan kristal ZnO, maka akan terjadi pengendapan kristal ZnO setelah proses pra-hidrotermal ini. Kelarutan ZnO yang lebih rendah dibandingkan Zn(OH)₂ pada kondisi pra-hidrotermal akan membuat Zn(OH)₂ mengendap dan berubah menjadi kristal ZnO selama proses pra-hidrotermal melalui persamaan 4.4 di bawah ini.^[42] Adapun ketika konsentrasi ion-ion Zn²⁺ dan OH⁻ melebihi derajat super jenuh dari ZnO, maka ZnO mulai untuk bernukleasi dan terjadi pertumbuhan kristal.



Selanjutnya dilakukan pengujian spektroskopi UV-Vis dengan alat *UV-Vis Spectrophotometer*, untuk mengukur nilai absorbansi dari larutan setelah proses pra-hidrotermal. Nilai absorbansi dari larutan ada pengujian ini diolah hingga didapat nilai energi celah pita (*bandgap energy*, E_g). Data pengujian adalah berupa grafik nilai absorbansi versus panjang gelombang. Pengolahan data dilakukan dengan cara pendekatan persamaan linier dari titik-titik data pilihan yang diplot ke dalam grafik. Adapun persamaan linier yang didapatkan memenuhi bentuk $y = mx + c$. Kemudian, data ini diolah hingga didapat besar panjang gelombang (λ). Data yang diperoleh untuk sampel larutan To, A, B, dan C

berturut-turut untuk sampel sebelum perlakuan pra-hidrotermal, perlakuan dengan dengan temperatur 60, 80, dan 150 °C dapat dilihat pada Tabel 4.1.



Gambar 4.2. Grafik hasil UV-Vis sampel hasil proses pra-hidrotermal

Tabel 4.1. Panjang gelombang terukur dari grafik UV-Vis sampel hasil proses pra-hidrotermal dengan variasi temperatur

$y = mx + c$	To	A	B	C
m	0.3844	0.1573	0.1431	0.1604
c	136.45	59.619	55.382	62.136
λ (nm)	354.97	379.01	387.02	387.38

Selanjutnya data panjang gelombang ini diolah kembali untuk menghasilkan besar energi celah pita dengan menggunakan persamaan 4.5 sebagai berikut.

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.5)$$

dimana h adalah konstanta Planck (6.626×10^{-34}); c adalah cepat rambat cahaya di udara (3×10^8 m/s); dan k adalah konversi satuan energi (1.6×10^{-19} eV). Data energi celah pita untuk masing-masing sampel dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2. Energi celah pita masing-masing sampel hasil proses pra-hidrotermal dengan variasi temperatur

	To	A	B	C
Panjang gelombang (λ , nm)	354.97	379.01	387.02	387.38
Energi celah pita (Eg, eV)	3.493	3.272	3.204	3.201

Pada data pengujian spektroskopi UV-Vis ini, terjadi penurunan energi celah pita dengan meningkatnya temperatur pra-hidrotermal. Penurunan energi celah pita dapat mengindikasikan mulai adanya pembentukan dan pertumbuhan *nuclei* nanopartikel ZnO.^[54] Dengan pertimbangan bahwa pada temperatur tersebut energi celah pita yang dihasilkan tidak terlalu tinggi dan tampilan visual translusen yang diasumsikan merepresentasikan kristalinitas yang baik, kemudian ditentukan temperatur untuk proses pra-hidrotermal sebesar 80°C. Untuk keperluan proses lanjutan seperti yang tercantum dalam metodologi penelitian pada bab sebelumnya, *hydrothermal container* diisi dengan larutan hasil pencampuran dan memasukkan ke dalam oven dengan suhu 80°C selama 24 jam.

Fenomena yang terjadi pada variasi temperatur proses pra-hidrotermal ini adalah *red-shifting*, yaitu pergeseran panjang gelombang absorpsi ke arah kanan atau panjang gelombang merah. Pertumbuhan ukuran nanopartikel akan mengakibatkan terjadinya *red-shifting*, dimana cahaya merah (*red light*) diserap oleh nanopartikel, sementara cahaya biru (*blue light*) dipantulkan.^[55] Semakin besar ukuran nanopartikel yang dihasilkan, panjang gelombang absorpsi akan semakin ke kanan dan energi celah pita yang dihasilkan semakin rendah.

4.2 Nanopartikel ZnO Hasil Proses Pengeringan

Berdasarkan variasi temperatur pada proses pra-hidrotermal yang dilakukan sebelumnya, ditentukan temperatur 80°C sebagai temperatur konstan dengan waktu tahan konstan selama 24 jam untuk sintesis nanopartikel ZnO ini. Proses pra-hidrotermal berperan dalam inisiasi pembentukan *nuclei* ZnO. Hasil dari proses pra-hidrotermal adalah larutan dengan sedikit endapan putih yang mengindikasikan sudah terbentuknya kristal ZnO. Adapun proses pengeringan

dilakukan untuk menghasilkan serbuk ZnO untuk diproses lebih lanjut dengan proses anil dan pasca-hidrotermal. Larutan hasil pra-hidrotermal dari dalam *hydrothermal container* dituang ke dalam cawan petri yang steril, kemudian dimasukkan ke dalam oven dengan temperatur 60° C selama 3 hari.

Pada proses pencampuran larutan pertama kali, reaksi antara prekursor seng asetat dan NaOH menghasilkan presipitat Zn(OH)₂. Kemudian setelah proses pra-hidrotermal, presipitat ini terlarut dan membentuk kristal ZnO. Pada persamaan 4.4 dinyatakan bahwa hasil reaksi dari proses pra-hidrotermal adalah ZnO dan H₂O. Proses pengeringan dengan panas yang konstan memberikan efek dehidrasi pada larutan, yang merupakan penguapan H₂O sehingga diharapkan yang tersisa hanya kristal ZnO. Dilakukan pengujian difraksi sinar X (XRD) dan spektroskopi UV-Vis terhadap serbuk ZnO ini untuk mengetahui besar ukuran kristalit dari partikel ZnO dan energi celah pita yang dihasilkan.

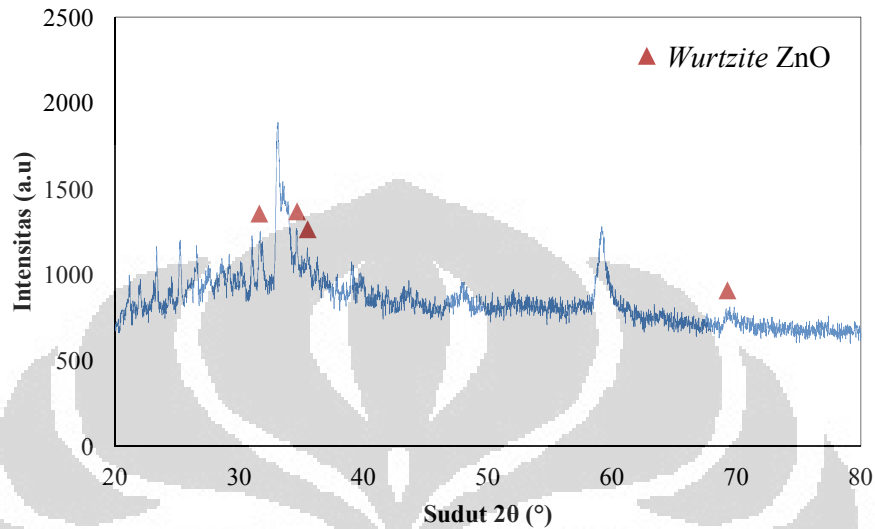
Besar ukuran kristalit yang dimiliki partikel ZnO setelah proses pengeringan dikonfirmasi melalui karakterisasi difraksi sinar X. Dengan mengetahui besar pelebaran (*broadening*, B) yang terlihat dari nilai FWHM (*full width at half maximum*) dari puncak-puncak hasil difraksi pada besar sudut tertentu, maka ukuran kristalit rata-rata dari partikel akan diketahui. Nilai pelebaran ini mencakup nilai pelebaran kristal itu sendiri dan pelebaran akibat ketidaktepatan instrumen yang dilakukan.

$$B_{total} = B_{kristal} + B_{instrumen} \quad (4.6)$$

Pada pengujian XRD ini, nilai pelebaran akibat instrumen adalah sebesar 0.1299 yang merupakan nilai FWHM instrument XRD Shimadzu 7000 yang digunakan.

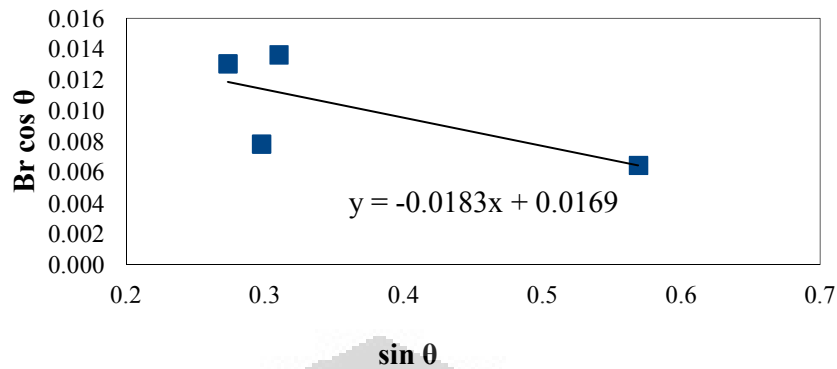
Pengujian XRD untuk sampel hasil proses pengeringan bertujuan untuk mengetahui kristalinitas dan ukuran kristalit dari partikel ZnO setelah proses pra-hidrotermal dengan temperatur 80° C selama 24 jam. Konfirmasi puncak-puncak hasil pengujian XRD dapat dilakukan dengan mencocokkan besar sudut 2θ dan orientasi yang ditunjukkan tiap kisi kristal ZnO dengan struktur *wurtzite* pada

sudut tersebut. Sampel hasil proses pengeringan ini diberi nama B-Dry dan data XRD sampel ini dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 4.3. Pola XRD untuk nanopartikel ZnO hasil proses pengeringan

Berdasarkan gambar di atas, puncak difraksi dan orientasi nanopartikel ZnO hasil pengeringan yang dapat dikonfirmasi adalah sebanyak empat puncak, seperti yang ditunjuk dengan indeks (▲). Puncak pertama terletak pada sudut 31.72° dengan orientasi (100), puncak kedua pada 34.62° , puncak ketiga pada 36.12° , dan puncak keempat pada 69.35° dengan masing-masing orientasi (002), (101), dan (201) dari struktur *wurtzite* ZnO. Dengan sudut 2θ dan orientasi kisi kristal yang didapat pada grafik XRD sampel B-Dry, data FWHM untuk tiap puncak difraksi tertera pada Lampiran 2

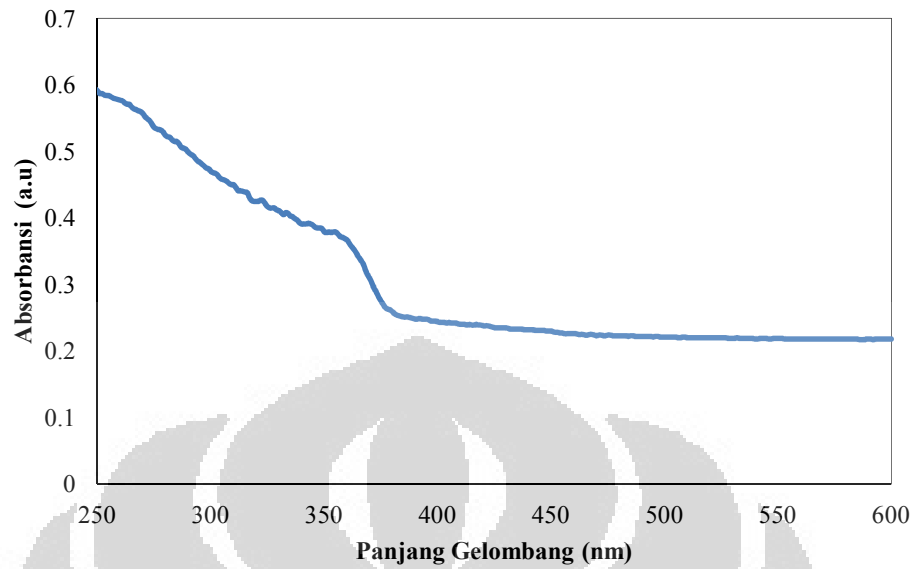


Gambar 4.4. Grafik persamaan linier untuk sampel hasil proses pra-hidrotermal dan pengeringan (B-dry)

Dengan nilai konstanta (c) dari persamaan linier grafik di atas sebesar 0.0169, konstanta Scherrer 0.899, serta panjang gelombang dari radiasi monokromatik Cu-K α sebesar 0.15406 nm, didapat nilai ukuran kristalit rata-rata untuk sampel B-Dry sebesar 8.113 nm.

Pada grafik pengujian XRD untuk sampel B-Dry, tingkat kepresisian dari konfirmasi puncak masih rendah. Melihat intensitas data yang tidak terlalu tinggi dan banyak *noise* pada grafik, dapat diasumsikan bahwa kristal nanopartikel ZnO setelah proses pra-hidrotermal dan pengeringan sudah mulai terbentuk namun masih dalam fasa amorf. Nilai ini dapat dijadikan tolak ukur (*baseline*) untuk mengetahui pertumbuhan kristalit setelah dilakukan proses selanjutnya.

Kemudian, dilakukan perhitungan besar energi celah pita hasil pengujian UV-Vis pada sampel B-Dry. Grafik hasil pengujian UV-Vis untuk sampel B-Dry terdapat pada Gambar 4.5 di bawah ini.



Gambar 4.5. Grafik Hasil UV-Vis untuk sampel hasil proses pengeringan

Grafik pengujian UV-Vis sampel B-Dry menunjukkan perubahan intensitas absorbansi yang masih rendah. Hal ini mengindikasikan banyaknya kandungan pengotor pada serbuk sehingga intensitas absorbansi yang didapat tidak murni milik nanopartikel ZnO. Senyawa pengotor yang berkontribusi dalam serbuk ini kemungkinan unsur atau senyawa minoritas yang terkandung dalam bahan yang digunakan. Untuk mengetahui besar energi celah pita pada sampel ini, dilakukan pengolahan data melalui pendekatan persamaan linier pada rentang panjang gelombang tertentu. Persamaan linier yang dimiliki adalah $y = -0.0085x + 3.3813$. Dengan mengasumsikan nilai $y = 0$, didapat nilai panjang gelombang (λ) yang direpresentasikan dengan variabel x sebesar 397.8 nm. Dengan menggunakan persamaan Tauc, didapat nilai energi celah pita sebesar 3.117 eV.

Dalam pengamatan ini, terjadi penurunan nilai energi celah pita antara sampel B (sampel larutan setelah proses pra-hidrotermal 80°C) dan sampel B-Dry, yaitu dari 3.204 eV menjadi 3.117 eV. Berdasarkan hukum Brus^[56] pada persamaan 4.7, energi celah pita berbanding terbalik dengan ukuran partikel. Dengan penurunan energi celah pita yang terjadi, dapat diasumsikan bahwa ukuran kristalit nanopartikel ZnO membesar. Namun, konfirmasi mengenai

pertumbuhan kristal masih diperlukan, mengacu pada besar ukuran kristalit dan besar energi celah pita pada sampel dengan perlakuan anil dan pasca-hidrotermal.

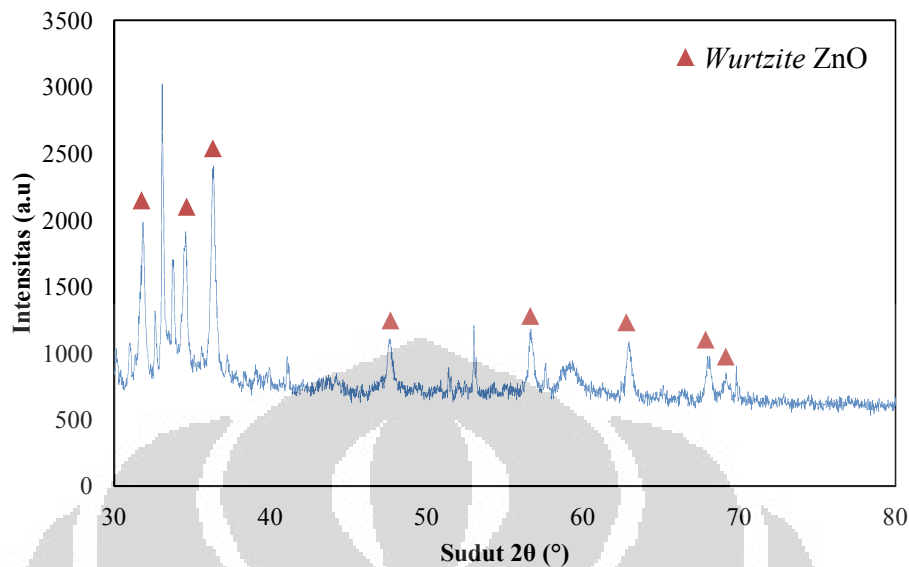
$$E_{(r)} = E_g + \frac{h^2\pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (4.7)$$

dimana: E_g = energi celah pita dari material ruah; h = konstanta Planck; m_e , m_h = massa efektif elektron dan *hole*; R = jari-jari partikel; e = muatan elektron; dan ϵ = konstanta dielektrik.

Pada proses pra-hidrotermal sebelumnya, terjadi reaksi pelarutan presipitat $Zn(OH)_2$ yang mengakibatkan insiasi pembentukan *nuclei* ZnO (persamaan 4.4). Namun, proses pelarutan dan pembentukan kristal atau *nuclei* ZnO belum tentu sempurna. Sementara itu, daerah absorpsi yang kecil pada sampel hasil pengeringan dapat diasumsikan bahwa belum terbentuknya nanopartikel ZnO yang kristalin. Jadi, dapat dikatakan bahwa nanopartikel ZnO hasil proses pengeringan belum mencapai tahap kristalin dan masih terdapat senyawa-senyawa pengotor seperti seng asetat dan $Zn(OH)_2$ itu sendiri sehingga absorpsi energi dari nanopartikel ZnO ini belum signifikan.

4.3 Nanopartikel ZnO Hasil Proses Anil

Proses anil dilakukan dengan cara memasukkan serbuk nanopartikel ZnO hasil proses pra-hidrotermal dan pengeringan ke dalam oven dengan temperatur 150°C selama 24 jam. Kode untuk sampel hasil pengeringan dan anil ini adalah B-Anil. Grafik hasil pengujian XRD sampel B-Anil dapat dilihat pada Gambar 4.6 berikut ini.



Gambar 4.6. Pola XRD untuk nanopartikel ZnO hasil anil

Berdasarkan gambar di atas, puncak difraksi dan orientasi nanopartikel ZnO hasil proses anil yang dapat dikonfirmasi adalah sebanyak 8 puncak, seperti yang ditunjuk dengan indeks (▲). Dibandingkan dengan grafik XRD untuk sampel B-Dry sebelumnya, terdapat beberapa puncak tambahan, seperti puncak pada sudut 47.62° dengan orientasi (102), serta pada sudut 56.68° , 62.94° , dan 68.05° dengan masing-masing orientasi (110), (103), dan (112) dari struktur *wurtzite* ZnO. Data mengenai sudut 2θ , orientasi kisi kristal, dan besar nilai FWHM tiap puncak difraksi yang didapat sampel B-Anil tertera pada Lampiran 2.

Untuk puncak-puncak tertentu, terdapat penurunan nilai FWHM dari sampel B-Dry dan sampel B-Anil. Penurunan nilai FWHM dapat diartikan sebagai peningkatan kristalinitas dari nanopartikel ZnO dan mengakibatkan peningkatan ukuran kristalit rata-rata berdasarkan perhitungan dengan menggunakan persamaan Scherrer. Hal ini dikonfirmasi berdasarkan nilai konstanta pada persamaan linier di atas dan didapat ukuran kristalit rata-rata untuk sampel setelah proses anil sebesar 10.082 nm.

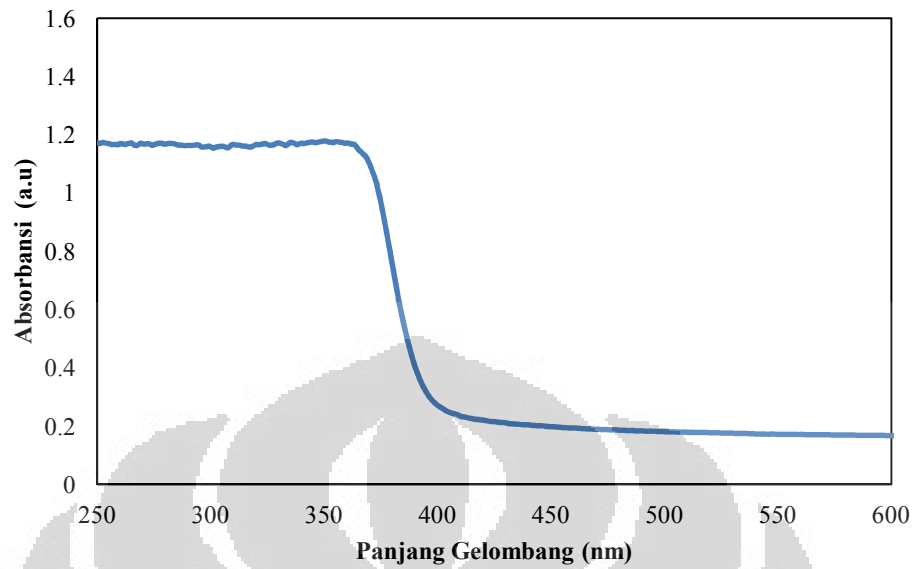
Terjadi peningkatan ukuran kristalit dari proses pengeringan (8.113 nm) ke proses anil (10.082 nm). Fenomena yang mungkin terjadi selama proses anil adalah hilangnya pengotor (*impurities*) karena penguapan senyawa-senyawa

selain ZnO dan berkurangnya kelembapan dari serbuk karena penguapan hidroksida yang mungkin masih tersisa meskipun setelah proses pengeringan. Selain itu, ada kemungkinan terjadinya fenomena *Ostwald ripening*^[57,58] yang dapat didefinisikan sebagai pertumbuhan kristal akibat bergabungnya *nuclei-nuclei* yang sudah terbentuk menjadi kristal yang ukurannya lebih besar.

Dengan konsentrasi NaOH yang rendah, kristal nanopartikel ZnO yang terbentuk memiliki jumlah yang tidak banyak dan ukuran yang kecil. Semakin kecil ukuran partikel, maka energi permukaan yang dimilikinya juga tinggi. Dengan mengaplikasikan energi termal selama proses anil, partikel menjadi kurang stabil dan berusaha untuk mengurangi energi permukaannya. Cara yang memungkinkan untuk mengurangi energi permukaan ini adalah dengan penggabungan partikel kecil menjadi ukuran yang lebih besar, yang dikenal dengan fenomena *Ostwald ripening*.^[59]

Terjadinya nukleasi nanopartikel ZnO juga dapat menjadi alasan terjadinya peningkatan intensitas puncak hasil XRD. Setelah proses pra-hidrotermal dan pengeringan, diasumsikan bahwa sudah terbentuknya *nuclei-nuclei* ZnO. Namun, *nuclei-nuclei* ini masih belum terbentuk sempurna dan masih memungkinkan terjadinya nukleasi lanjutan dan pertumbuhan nanopartikel setelah proses anil.

Selanjutnya, dari pengujian UV-Vis, grafik hasil pengujian absorbansi nanopartikel ZnO sampel B-Anil dengan temperatur 150°C selama 24 jam dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7. Grafik Hasil UV-Vis untuk sampel hasil proses anil

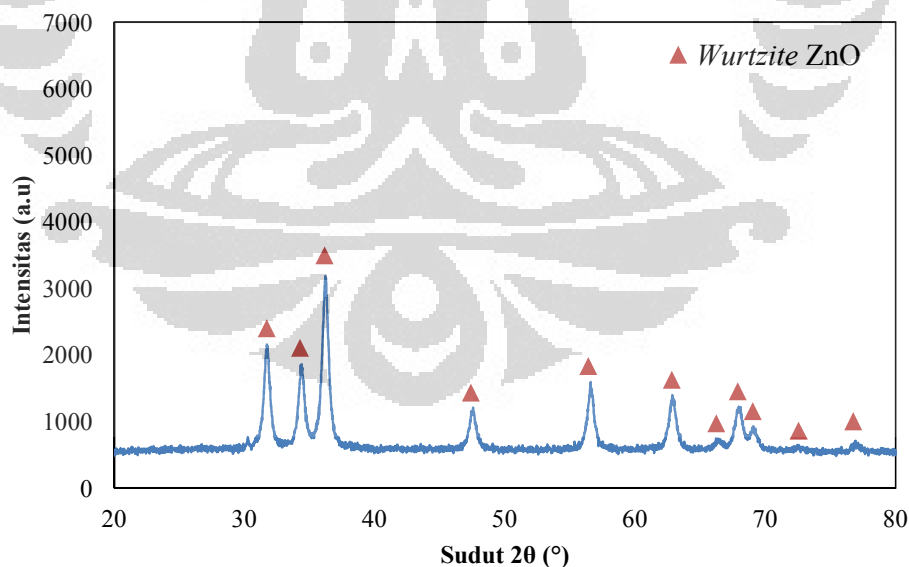
Persamaan linier yang dihasilkan dari sampel B-Anil dalam rentang panjang gelombang tertentu adalah $y = -0.0405x + 16.156$. Dengan mengasumsikan nilai $y = 0$, didapat nilai panjang gelombang (λ) yang direpresentasikan dengan variabel x sebesar 398.77 nm. Dengan menggunakan persamaan Tauc, didapat nilai energi celah pita sebesar 3.110 eV.

Berdasarkan hasil pengujian, terjadi penurunan nilai energi celah pita yang tipis antara sampel hasil pengeringan (B-Dry) dan anil (B-Anil). Penurunan pada energi celah pita kemungkinan terjadi karena pengaruh *quantum size confinement*. Mengacu pada teori *quantum confinement*, elektron pada pita konduksi dan lubang pada pita valensi terkurung akibat adanya *potential barrier* dari permukaan.^[60] Semakin kecil ukuran dari nanopartikel, *barrier* di permukaan akan semakin besar terkait permukaan nanopartikel yang besar, sehingga energi terendah yang diperlukan untuk mengeksitasi elektron dari pita konduksi dan pita valensi, atau disebut juga dengan energi celah pita, meningkat. Berdasarkan teori ini, dapat dikatakan bahwa penurunan ukuran kristalit akan meningkatkan energi celah pita dan sebaliknya. Dengan demikian, penurunan energi celah pita terjadi akibat efek dari pembesaran ukuran kristalit nanopartikel ZnO.

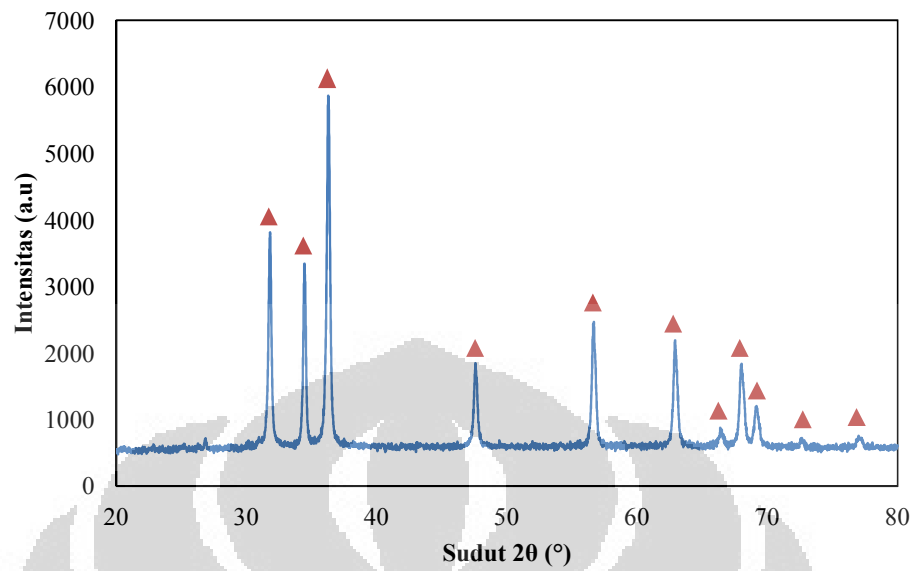
4.4 Nanopartikel ZnO Hasil Proses Pasca-Hidrotermal

Proses pasca-hidrotermal memanfaatkan uap bertekanan tinggi di dalam *hydrothermal container* sebagai upaya peningkatan kristalinitas. Pada proses ini, dilakukan variasi temperatur proses dengan waktu tahan konstan selama 24 jam. Adapun variasi yang dilakukan adalah pada temperatur 80, 100, 120, dan 150°C. Penamaan sampel adalah B-PH80 untuk sampel hasil proses pasca-hidrotermal dengan temperatur 80°C, B-PH100 untuk temperatur 100°C, B-PH120 untuk temperatur 120°C, dan B-PH150 untuk temperatur 150°C.

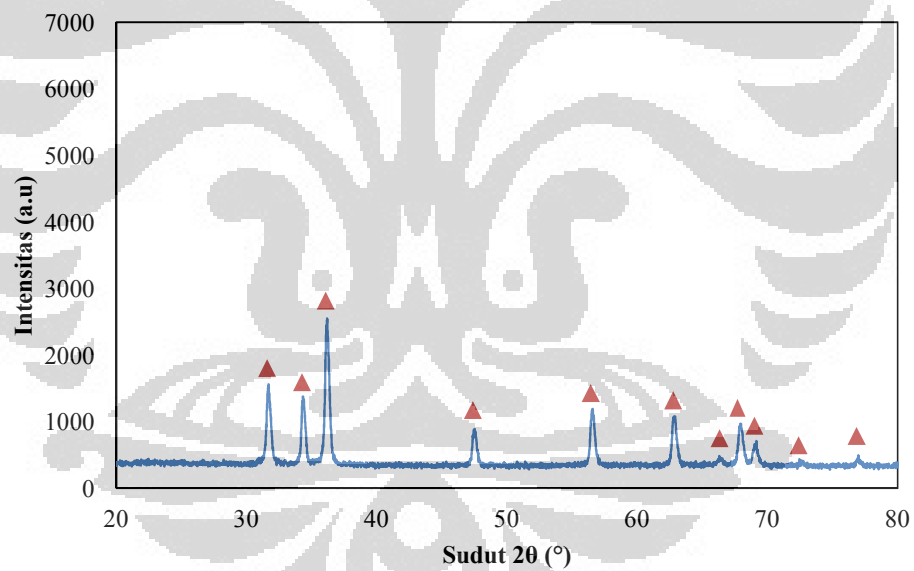
Prinsip proses pasca-hidrotermal hampir sama dengan proses pra-hidrotermal. Tekanan uap air yang tinggi di dalam *hydrothermal container* dapat memberikan efek pemecahan ikatan Ti-O-Ti pada *nanohybrid* TiO₂ dan terjadi penyusunan ulang ikatan tersebut sehingga terjadi peningkatan kristalinitas.^[49] Pada proses pasca-hidrotermal nanopartikel dan variasi temperturnya, dilihat perubahan besar ukuran kristalit melalui pengujian XRD. Data sampel hasil proses pasca-hidrotermal untuk temperatur 80, 100, 120, dan 150°C disajikan pada Gambar 4.8, 4.9, 4.10, dan 4.11.



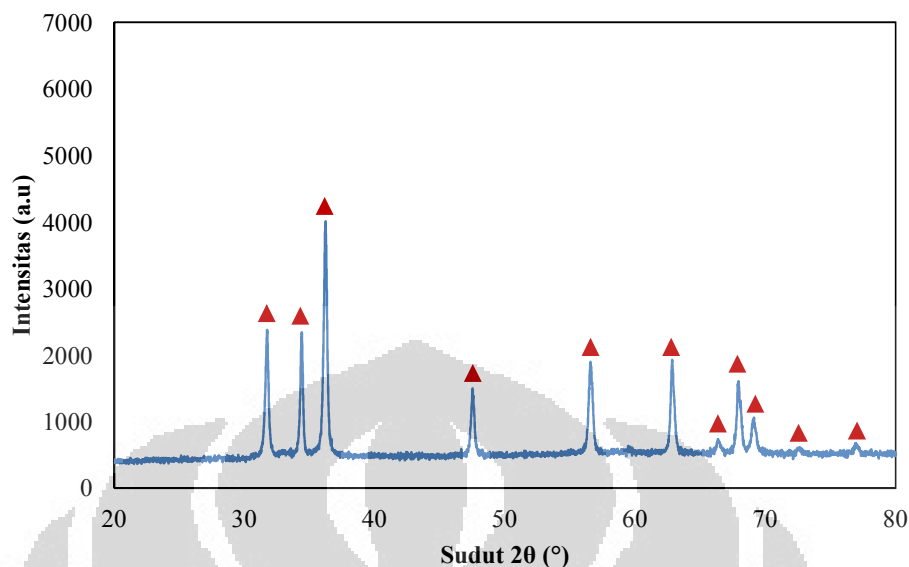
Gambar 4.8. Grafik XRD nanopartikel ZnO hasil pasca-hidrotermal pada temperatur 80°C



Gambar 4.9. Grafik XRD nanopartikel ZnO hasil pasca-hidrotermal pada temperatur 100°C



Gambar 4.10. Grafik XRD nanopartikel ZnO hasil pasca-hidrotermal pada temperatur 120°C



Gambar 4.11. Grafik XRD nanopartikel ZnO hasil pasca-hidrotermal pada temperatur 150°C

Setelah proses pasca-hidrotermal, intensitas puncak-puncak difraksi cenderung meningkat dan jumlah orientasi puncak yang terkonfirmasi lebih banyak dibandingkan pada sampel B-Dry dan B-Anil. Pada grafik-grafik nanopartikel hasil proses pasca-hidrotermal terdapat puncak-puncak tambahan seperti puncak sampel hasil pasca-hidrotermal dengan temperatur 150°C pada sudut 66.35° dengan orientasi (200), serta pada sudut 72.57 dan 76.97° dengan masing-masing orientasi (004) dan (202) dari struktur *wurtzite* ZnO. Selain itu, tingkat kemurnian sampel juga lebih tinggi, mengacu pada tidak adanya puncak difraksi selain puncak-puncak ZnO pada grafik. Pada penelitian ini, upaya peningkatan kristalinitas dititikberatkan pada proses pasca-hidrotermal dengan variasi temperatur.

Untuk mengetahui pengaruh peningkatan temperatur terhadap kristalinitas nanopartikel ZnO, dilakukan perbandingan sesuai dengan FWHM yang dimiliki tiap puncak difraksi. Kristalinitas sampel hasil proses pasca-hidrotermal sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Yuwono et.al^[49] pada *titania-PMMA nanohybrids*, yang mana puncak-puncak difraksi setelah proses pengeringan, anil, dan pasca-hidrotermal terus meningkat, yang mengindikasikan peningkatan kristalinitas.

Pada proses pra-hidrotermal dan anil sebelumnya, pembentukan *nuclei* akan menghasilkan ikatan Zn-O pada nanopartikel. Namun, ikatan ini belum sempurna, sehingga diperlukan proses pasca-hidrotermal. Tekanan yang tinggi dan variasi temperatur pada proses pasca-hidrotermal mungkin mengakibatkan terjadi pembelahan dan penyusunan kembali ikatan antara atom seng dan oksigen. Meningkatnya tekanan uap pada proses pasca-hidrotermal memicu lebih banyak pembelahan ikatan Zn-O yang terjadi dan dengan demikian meningkatkan kristalinitas nanopartikel ZnO.

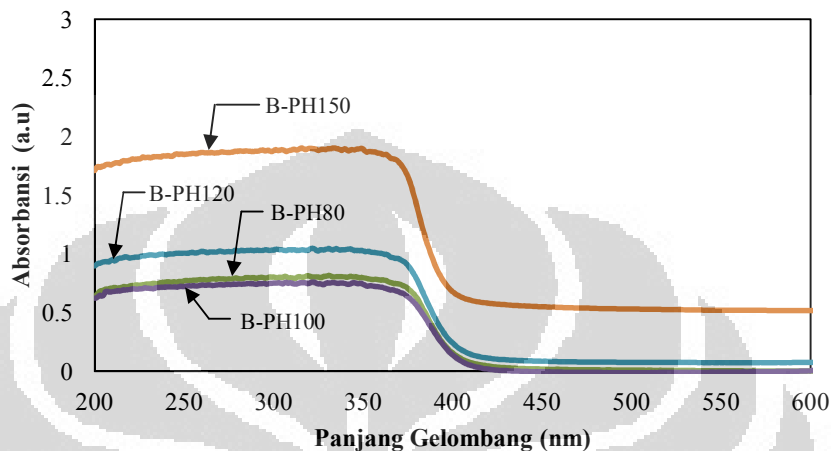
Semakin meningkatnya temperatur proses pasca-hidrotermal dari 80 hingga 150°C, maka ukuran kristalit nanopartikel ZnO juga semakin meningkat. Dengan nilai konstanta dari persamaan linier sebesar 0.0169, konstanta Scherrer 0.899, serta panjang gelombang radiasi monokromatik Cu-K α 0.15406 nm, sampel hasil variasi temperatur pada proses pasca-hidrotermal memiliki nilai ukuran seperti yang terlihat pada Tabel 4.3 berikut ini.

Tabel 4.3. Ukuran kristalit untuk masing-masing puncak XRD pada sampel hasil proses pasca-hidrotermal

Kode Sampel	Nilai konstanta (c)	Ukuran Kristalit (t, nm)
B-PH80	0.0116	11.816
B-PH100	0.0108	12.696
B-PH120	0.0106	12.935
B-PH150	0.0102	13.442

Nilai konstanta c terendah dimiliki oleh sampel B-PH150, diikuti dengan B-PH120, B-PH100, dan B-PH80. Semakin meningkatnya temperatur proses pasca-hidrotermal yang diaplikasikan, nilai konstanta c pada persamaan linier semakin kecil dan ukuran kristalit dari nanopartikel semakin besar. Semakin banyaknya fasa kristalin dari nanopartikel ZnO yang terbentuk seiring dengan peningkatan temperatur proses pasca-hidrotermal kemungkinan menyebabkan terjadinya peningkatan ukuran kristalit.

Pada Gambar 4.12 ditunjukkan hasil pengujian spektroskopi UV-Vis untuk sampel hasil proses pasca-hidrotermal dengan variasi temperatur dari 80, 100, 120, dan 150°C.



Gambar 4.12 Grafik perbandingan hasil UV-Vis untuk sampel hasil proses pasca-hidrotermal dengan variasi temperatur 80, 100, 120, dan 150°C

Pendekatan persamaan garis linier dari interpolasi data absorbansi masing-masing sampel pada rentang panjang gelombang tertentu dilakukan untuk mengetahui besar energi celah pita yang dimiliki. Tepi absorpsi pada panjang gelombang yang lebih rendah menunjukkan energi celah pita yang tinggi. Untuk mengkonfirmasi hal ini, dilakukan pengolahan data berdasarkan pendekatan persamaan linier dari masing-masing sampel.

Tabel 4.4. Panjang gelombang terukur dari grafik UV-Vis sampel hasil proses pasca-hidrotermal dengan variasi temperatur

Kode Sampel	Persamaan Garis Linier	Panjang Gelombang (λ , nm)	Energi celah pita (E_g , eV)
B-PH80	$y = -0.0289x + 11.597$	401.88	3.085
B-PH100	$y = -0.0248x + 9.9937$	402.97	3.077
B-PH120	$y = -0.0338x + 13.628$	403.32	3.074
B-PH150	$y = -0.0589x + 23.788$	403.87	3.070

Peningkatan temperatur proses pasca-hidrotermal memberikan nilai energi celah pita nanopartikel ZnO yang menurun. Mengacu pada hasil pengujian XRD untuk sampel-sampel ini, didapat bahwa peningkatan temperatur proses memberikan efek pertumbuhan kristal yang dilihat dari pembesaran nilai ukuran kristalit. Reduksi ukuran partikel mengakibatkan peningkatan energi celah pita.^[54]

Temperatur pasca-hidrotermal sebesar 150°C menghasilkan tekanan uap yang lebih besar dibandingkan dengan temperatur 80, 100, ataupun 120°C. Hal ini menyebabkan pembelahan ikatan Zn-O semakin banyak dan terjadi lebih banyak penyusunan ulang dan pepadatan ikatan Zn-O yang teratur.^[49] Pepadatan ikatan ini memberikan pengaruh terhadap ukuran kristalit yang lebih besar.

Semakin besar ukuran nanopartikel akan mengakibatkan penurunan energi celah pita akibat pengaruh *quantum size confinement*. Jika dibandingkan dengan energi celah pita pada sampel B-Dry (3.117 eV) dan B-Anil (3.110 eV) sebelumnya, penurunan nilai yang lebih besar terjadi setelah proses pengeringan dan anil, dibandingkan dengan setelah proses pasca-hidrotermal. Tingginya nilai energi celah pita pada sampel B-Dry dan B-Anil kemungkinan terkait nanopartikel ZnO yang masih berstruktur amorf dan masih adanya pengotor di antara partikel.

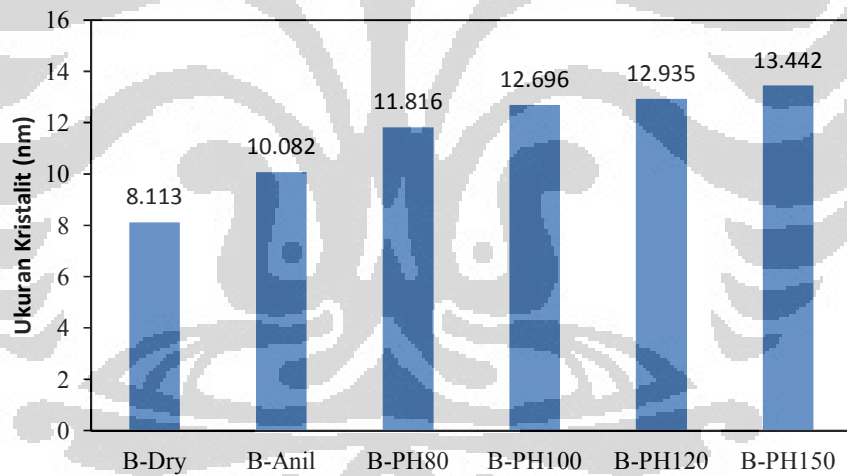
4.5 Analisis Hubungan Ukuran Kristalit dan Energi Celah Pita Nanopartikel ZnO

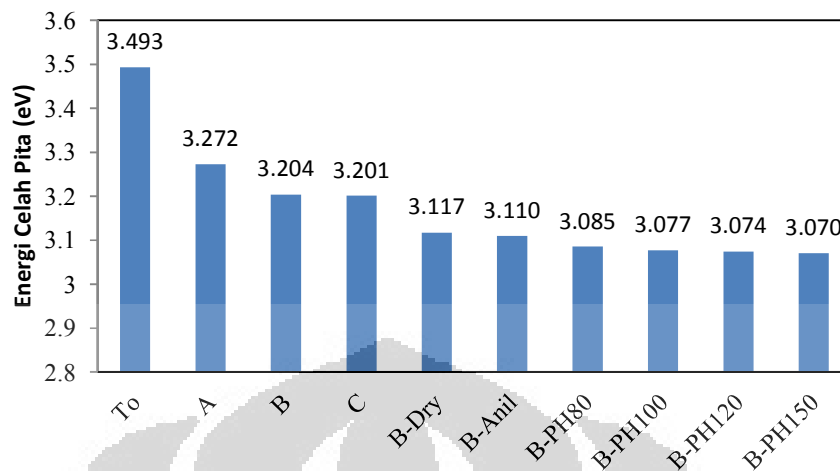
Berdasarkan hasil dari pengujian XRD dan UV-Vis pada sampel serbuk nanopartikel ZnO, ada pengaruh *quantum size confinement* sebagai akibat reduksi ukuran menjadi skala nanometer. Gabungan data ukuran kristalit dan energi celah pita untuk masing-masing sampel nanopartikel ZnO dapat dilihat pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5. Ukuran kristalit dan energi celah pita dari sampel serbuk ZnO

Kode Sampel	Ukuran Kristalit (t, nm)	Energi Celah Pita (Eg, eV)
B-Dry	8.113	3.117
B-Anil	10.082	3.110
B-PH80	11.816	3.085
B-PH100	12.696	3.077
B-PH120	12.935	3.074
B-PH150	13.442	3.070

Untuk mengetahui evolusi pertumbuhan kristalit dan penurunan energi celah pita nanopartikel ZnO, dilakukan perbandingan ukuran dan energi celah pita dengan diagram batang, seperti yang disajikan dalam Gambar 4.13 dan 4.14.

**Gambar 4.13.** Grafik pertumbuhan kristalit nanopartikel ZnO



Gambar 4.14. Grafik perubahan energi celah pita nanopartikel ZnO

Kemudian, persentase pertumbuhan dan penurunan energi celah pita dibandingkan melalui Tabel 4.6 dan 4.7 berikut ini.

Tabel 4.6. Persentase pertumbuhan kristalit nanopartikel ZnO

Kode Sampel	Ukuran Kristalit (nm)	Persentase Pertumbuhan (%)
B-Dry	8.113	-
B-Anil	10.082	24.26
B-PH80	11.816	17.20
B-PH100	12.696	25.93
B-PH120	12.935	28.30
B-PH150	13.442	33.33

Tabel 4.7. Persentase penurunan energi celah pita nanopartikel ZnO

Kode Sampel	Energi Celah Pita (Eg, eV)	Persentase Penurunan (%)
To	3.493	-
A	3.272	6.33
B	3.204	8.27
C	3.201	8.36
B-Dry	3.117	2.72
B-Anil	3.11	0.22
B-PH80	3.085	0.80
B-PH100	3.077	1.06
B-PH120	3.074	1.16
B-PH150	3.07	1.29

Pada proses anil, energi termal yang diaplikasikan dapat mendorong penambahan inisiasi *nuclei* ZnO dan pertumbuhan kristal dengan mekanisme *Ostwald ripening*. Setelah proses pasca-hidrotermal, ikatan antara Zn-O akan mengalami pembelahan dan penyusunan ulang dengan adanya tekanan uap dan variasi temperatur. Dengan meningkatnya temperatur proses pasca-hidrotermal, mekanisme pembelahan dan penyusunan ulang ikatan yang terjadi semakin banyak, sehingga mengakibatkan peningkatan ukuran nanopartikel ZnO.

Pada Tabel 4.7 dilakukan perbandingan energi celah pita sampel dalam fasa larutan (To, A, B, dan C) dan sampel dalam fasa padatan (B-Dry, B-Anil, B-PH80, B-PH100, B-PH120, dan B-PH150). Untuk sampel dalam fasa larutan, sampel A, B, dan C dibandingkan dengan sampel To untuk mengetahui penurunan energi celah pita seiring dengan kenaikan temperatur proses pra-hidrotermal. Selanjutnya, diteliti penurunan energi celah pita mulai dari sampel B, yaitu sampel hasil proses pra-hidrotermal 80°C, hingga sampel B-Dry, B-Anil, dan sampel hasil proses pasca-hidrotermal dengan variasi temperatur (B-PH80, B-PH100, B-PH120, dan B-PH150).

Dibandingkan dengan sampel nanopartikel ZnO yang hanya mengalami proses pengeringan (B-Dry), anil (B-Anil) dan temperatur pasca-hidrotermal yang

lebih rendah (B-PH80, B-PH100, B-PH120), sampel B-PH150 yang mengalami proses pasca-hidrotermal dengan temperatur 150°C memberikan pengaruh terhadap penurunan energi celah pita paling besar. Hal ini terkait peningkatan ukuran kristalit nanopartikel ZnO setelah proses pasca-hidrotermal dan terjadinya efek *quantum size confinement* yang mengakibatkan penurunan energi celah pita. Dengan hasil pertumbuhan ukuran kristalit yang paling besar dibandingkan sampel dengan temperatur lain, sampel B-PH150 tentu juga mengalami penurunan energi celah pita yang lebih besar. Hasil paling signifikan dari keseluruhan fabrikasi dengan variasi temperatur proses pasca-hidrotermal adalah didapatnya ukuran kristalit yang kecil namun memiliki energi celah pita yang sama dengan ZnO ruah (3.07 eV).

Nanopartikel ZnO dengan ukuran kristalit yang besar dan nilai energi celah pita yang rendah diinginkan dalam aplikasi nanopartikel ZnO. Energi celah pita yang rendah dengan ukuran partikel dalam skala nanometer diharapkan menghasilkan efisiensi performa aplikasi yang lebih optimum, terutama untuk aplikasi sel surya tersensitisasi zat warna (DSSC) maupun aplikasi elektronik lainnya.

BAB V

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian mengenai sintesis nanopartikel ZnO dengan metode presipitasi dengan variasi temperatur proses pasca-hidrotermal dan pengaruh variasi tersebut terhadap karakteristik nanopartikel ZnO, kesimpulan yang dapat ditarik dari penelitian ini, antara lain:

1. Sintesis nanopartikel ZnO dengan metode kimiawi basah berupa teknik presipitasi pada temperatur yang rendah dan dengan peralatan di Laboratorium Nanomaterial Departemen Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, telah berhasil dilakukan.
2. Variasi temperatur proses pra-hidrotermal memberi pengaruh terhadap penurunan energi celah pita. Semakin tinggi temperatur yang diaplikasikan, nilai energi celah pita dari sampel larutan mengalami penurunan, yaitu 3.272, 3.204, dan 3.201 eV untuk masing-masing temperatur 60, 100, dan 120°C dengan waktu tahan konstan 24 jam, sementara nilai energi celah pita sampel larutan sebelum proses pra-hidrotermal adalah 3.493 eV. Pada variasi ini terjadi fenomena *red-shifting*, yang mana dapat menandakan peningkatan ukuran nanopartikel ZnO.
3. Proses pra-hidrotermal, anil, dan variasi pada proses pasca hidrotermal memberi pengaruh berupa peningkatan ukuran kristalit nanopartikel ZnO dan penurunan nilai energi celah pita yang dihasilkan. Semakin tinggi temperatur proses pasca-hidrotermal (80, 100, 120, dan 150°C), kristalinitas dan ukuran kristalit yang dihasilkan meningkat, yaitu 11.816, 12.696, 12.935, 13.442 nm untuk masing-masing temperatur 80, 100, 120, dan 150°C. Terkait dengan pengaruh *quantum size quantum*, peningkatan ukuran ini diiringi dengan penurunan energi celah pita, dimana energi celah pita terendah (3.070 eV) dihasilkan oleh sampel dengan ukuran terbesar (13.442 nm) dan energi tertinggi (3.085 eV) dihasilkan oleh ukuran terkecil (11.816 nm).
4. Nanopartikel ZnO hasil proses pasca-hidrotermal dengan temperatur 150°C dengan besar energi celah pita sebesar 3.070 eV dan ukuran kristalit 13.442 nm.

nm memberikan hasil ukuran nanopartikel ZnO yang kecil dan energi celah pita yang sama dengan ZnO ruah.

5. Proses pasca-hidrotermal dengan kenaikan pada variasi temperatur mengindikasikan kenaikan ukuran kristalit dan kristalinitas yang signifikan dibandingkan dengan proses pra-hidrotermal dan anil saja. Mekanisme proses pasca-hidrotermal dengan tekanan uap dan temperatur di dalam sistem tertutup meningkatkan kristalinitas, namun masih diperlukan karakterisasi dan penelitian lebih lanjut mengenai fenomena yang terjadi di dalamnya.



REFERENSI

1. Lieber, C.M. Solid State Commun. 66 (1998) 5309
2. 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).
3. 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).
4. S.H. Park, S.H. Kim and S.W. Han, Nanotechnology, 18, 055608 (2007).
5. 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).
6. F.Demangeot, V.Paillard and P.M. Chassaing, Appl. Phys. Lett. 88, 071921 (2006).
7. Y.H. Choo, J.Y. Kim and H.S. Kwack, Appl. Phys. Lett. 89, 201903 (2006).
8. Yuzhen L, Lin G, Huibin X, Lu D, Chunlei Y, Jiannong W, Weikun G, and Shihe Y, Ziyu W, "Low Temperature Synthesis and Optical Properties of Small-diameter ZnO Nanorods", J. Appl. Phys, 99, 114302, 2006
9. Hachigo, A, Nakahata H, Higaki K, Fujii S and ShikataS-I, "Heteroepitaxial Growth of ZnO Films on Diamond (111) Plane by magnetron sputtering", Appl. Phys. Lett, 65, 2556, 1994
10. Pillai S.C., Kelly John M, McCormack Declan E, and Ramesh R, "Self-Assembled Arrays of ZnO nanoparticles and Their Applicaiton as varistor Materials", J. Mater Chem. , 14, 1572 (2004)
11. Gonzales-Valls. Irene., Lira-Cantu. Monica. "Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: *A review*". November 2008.
12. Hernandezbattez, A; Gonzalez, R; Viesca, J; Fernandez, J; Diazfernandez, J; MacHado, A; Chou, R; Riba, J (2008). "CuO, ZrO₂, and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants". Wear, 265, (3–4): 422.
13. Nav, Bharat. Metallic Oxide Industries Pvt. Limited. Applications of ZnO.
14. Dušan NOHAVICA and Petar GLADKOV. 12-14. 10. 2010, Olomouc, Czech Republic, EU

15. Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J. Et al. (2005). "A comprehensive review of ZnO materials and devices". *Journal of Applied Physics* 98 (4): 041301.
16. http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide diakses pada 6 Desember 2011.
17. B. M. Jayanta, Synthesis and Characterization of ZnO Nano-Particles, In partial fulfillment for the award of the Degree of Master Of Science In Physicsdepartment Of Physicsnational Institute Of Technology, Rourkela-769008, Orissa, India.
18. Banerjee, D, et al. Large Hexagonal Arrays of Aligned ZnO Nanorods. *Material Science and Processing: Boston College*. Oktober 2004.
19. Hongxia, Zhang, et al. "Preparation of ZnO Nanorods Through Wet Chemical Method". Elsevier: Harbin Engineering University. April 2007.
20. Grätzel, M. "Demonstrating electron transfer and nanotechnology : a natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter." *Journal of Chemical Education*. 1998. URL: <http://JChemEd.chem.wisc.edu>.
21. http://nanoall.blogspot.com/2008_09_28_archive.html
22. <http://www.postech.ac.kr/chem/mras/eunju.htm> diakses pada 8 Desember 2011.
23. Pradhan, Debabrata, dkk. *Mater. Express*, Vol. 1, No. 1, 2011
24. Phattalung, Sutassana, Na., Smith, Michael, F.,& Limpijumnong, Sukit, "First Principles Study of Native Defects in Anatase TiO₂." Suranaree University of Technology (SUT), 2006.
25. Physics and Technology - Vishay Optoelectronics (<http://www.element-14.com/community/docs/DOC-22516/1/physics-and-technology--vishay-optoelectronics>)
26. K. M. Joshi & V. S. Shrivastava. Photocatalytic degradation of Chromium(VI) from waste water using nanomaterials like TiO₂, ZnO, and CdS. *Appl Nanosci* (2011) 1:147–155
27. R. Rajendran, et al. "Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles". *International Journal of Engineering, Science and Technology*. Vol. 2, No. 1, 2010, pp. 202-208

28. Jingyuan Li, et al. "The Photodynamic Effect of Different Size ZnO Nanoparticles on Cancer Cell Proliferation In Vitro". *Nanoscale Res Lett* (2010) 5:1063–1071
29. T. J. Dougherty, et al. *J Natl. CancerInst.* 90, 889–905 (1998)
30. <http://nanobiotechnews.com/nanotechnology-to-fight-cancer-2.html> diakses pada 14 Desember 2011.
31. Stephanie A. Hooker. "Nanotechnology Advantages Applied to Gas Sensor Development". *The Nanoparticles 2002 Conference Proceedings*.
32. <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1300> diakses pada 14 Desember 2011.
33. S. Kathirvelu, Louis D'Souza & Bharaathi Dhurai. "UV protection finishing of textiles using nanoparticles". *Indian Journal of Fibre & Textile Research*. Vol 34. September 2009. pp 267-273.
34. <http://www.vivawoman.net/2011/08/16/new-mexoplex-nanoparticles-in-sunscreens/> diakses pada 14 Desember 2011.
35. <http://www.luxist.com/tag/skin%20cream/> diakses pada 14 Desember 2011.
36. Xudong Wang, Zhong Lin Wan. "Nanobelts and Nanowire of Functional Oxides". *Nanoengineering of Structural, Functional, and Smart Materials*. Ed. Mark J.Schulz dkk. Taylor and Francis: New York. Hal 99-120.
37. Banerjee, Debashish, Jingyu Lao, dan Zhifeng Ren. "Design of Nanostructured Material". *Nanoengineering of Structural, Functional, and Smart Materials*. Ed. Mark J.Schulz dkk. Taylor and Francis: New York. Hal 15-53.
38. http://en.wikipedia.org/wiki/Physical_vapor_deposition (diakses pada 14 Desember 2011 pukul 15.01)
39. Spanhel, L.; Anderson, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2826.
40. Bahadur Harish, et al. *Nanoscale reslett.* 2007. 2: 469
41. Shah, M.A & M. Al-Shahry. 2009. "Zinc Oxide Nanoparticles Prepared by the Reaction of Zinc Metal with Ethanol". *JKAU: Sci.*, Vol. 21 No. 1, pp: 61-67 (2009).
42. Aneesh P.M., Vanaja, K.A., Jayaraj, M.K., "Synthesis of ZnO Nanoparticles by Hydrothermal Method". 2007

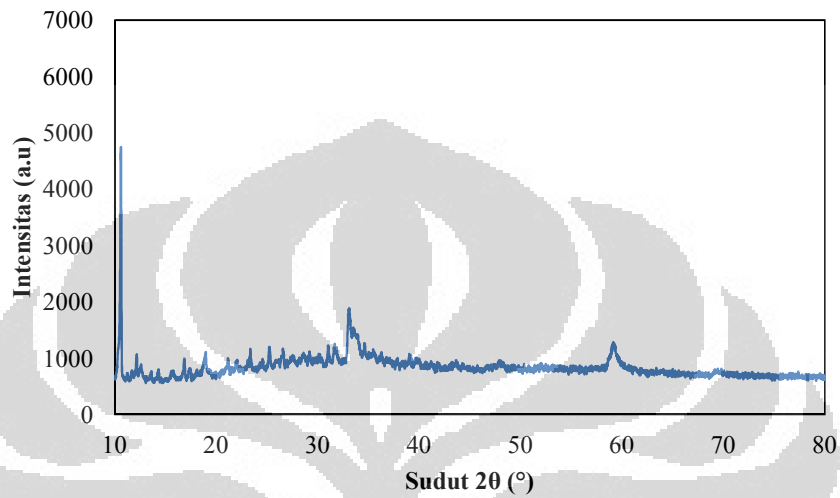
43. Yoshimura, M dan K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: past, present and future." *J Mater Sci* (2008) 43: 2085–2103
44. Ramahdita, Ghiska. Karakterisasi Nanopartikel ZnO Hasil Sintesis dengan Metode Presipitasi dan Perlakuan Pra-Hidrotermal. 2011. Skripsi S1 Departemen Teknik Metalurgi dan Material FTUI.
45. Akhmad Herman Yuwono, Badrul Munir, Alfian Ferdiansyah, Arif Rahman, Wulandari Handini, "Dye Sensitized Solar Cell with Conventionally Annealed and Post-Hydrothermally Treated Nanocrystalline Semiconductor Oxide TiO_2 Derive from Sol-Gel Process", *Jurnal Makara Seri Teknologi* Vol. 14. November 2010.
46. Akhmad Herman Yuwono, Binghai Liu, Junmin Xue, John Wang, Hendry Izaac Elim, Wei Ji, Ying Li and Timothy John White, "Controlling the crystallinity and nonlinear optical properties of transparent TiO_2 -PMMA nanohybrids", *Journal of Materials Chemistry*, 14:2978–2987 (2004).
47. Akhmad Herman Yuwono, Junmin Xue, John Wang, Hendry Izaac Elim, Wei Ji, "Transparent TiO_2 -PMMA nanohybrids of high nanocrystallinity and enhanced nonlinear optical properties", *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials*, 14(2): 281–297 (2005).
48. Akhmad Herman Yuwono, Yu Zhang, John Wang, Xin Hai Zhang, Haiming Fan and Wei Ji, "Diblock copolymer templated nanohybrid thin films of highly ordered TiO_2 nanoparticles arrays in PMMA matrix", *Chemistry of Materials*, 18: 5876–5889 (2006).
49. Akhmad Herman Yuwono, Junmin Xue, John Wang, Hendry Izaac Elim, and Wei Ji. "Titania-PMMA nanohybrids of enhanced crystallinity". *J Electroceram* (2006) 16: 431-439.
50. Navendu Goswami and Dharendra Kumar Sharma. "Structural and optical properties of unannealed and annealed ZnO nanoparticles prepared by a chemical precipitation technique". Elsevier. *Physica E* 42 (2010) 1675-1682.
51. J. Tauc, R. Grigorovich and A. Vancu, *Phys. Status Solidi* 15, 627 (1966).
52. Corman, D. Scherrer's Formula: Using XRD to Determine Average Diameter of Nanocrystals.

53. P. Kumbhakar, D. Singh, C. S. Tiwary, and A. K. Mitra. Chemical Synthesis and Visible Photoluminescence Emission From Monodispersed ZnO Nanoparticles. *Chalcogenide Letters* Vol. 5, No. 12, December 2008, p. 387–394.
54. Akhmad Herman Yuwono, Junmin Xue, John Wang, Hendry Izaac Elim, Wei Ji, Ying Li, and Timothy John White. “Transparent nanohybrids of nanocrystalline TiO₂ in PMMA with unique nonlinear optical behaviour”. *J Mater. Chem.*, 2003, 13, 1475-1479.
55. Jessica Winter. “Gold Nanoparticle Biosensors”. 2007. www.nsec.ohio-state.edu/teacher_workshop/Gold_Nanoparticles.pdf
56. L.E. Brus, *J. Phys. Chem.* 90, 2555 (1986).
57. <http://goldbook.iupac.org/O04348.html> diakses pada 3 Januari 2012.
58. <http://xray.bmc.uu.se/terese/crystallization/tutorials/tutorial6.html> diakses pada 3 Januari 2012.
59. Rahman, Arif. “Fabrikasi dan Karakterisasi Nanopartikel ZnO untuk Aplikasi Dye-Sensitized Solar Cell.” 2011. Tesis S2 Departemen Teknik Metalurgi dan Material FTUI.
60. Chang Q. Sun. “Size and Confinement Effect on Nanostructures”. *ChemInform* (2006). Volume: 37, Issue: 21, Page 62.

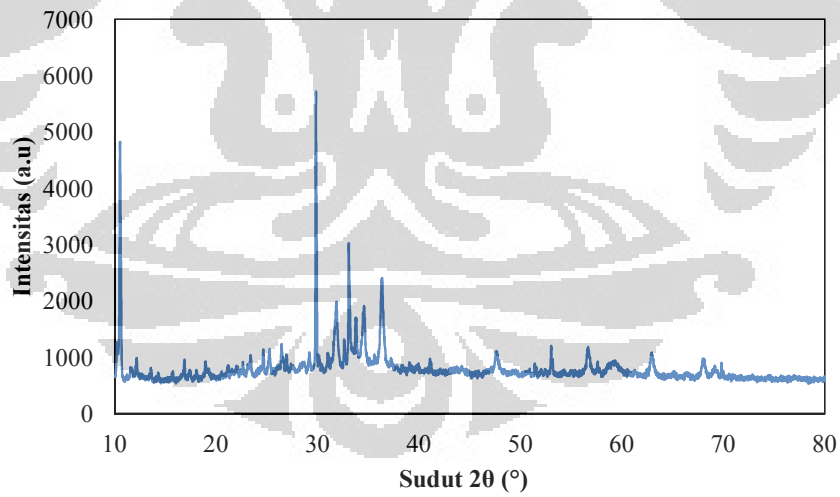
LAMPIRAN 1

Data XRD Tiap Sampel

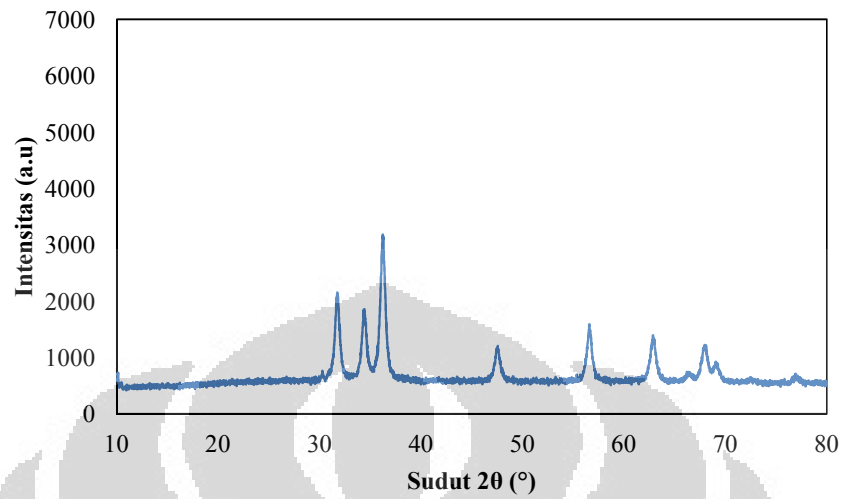
- Sampel B-Dry



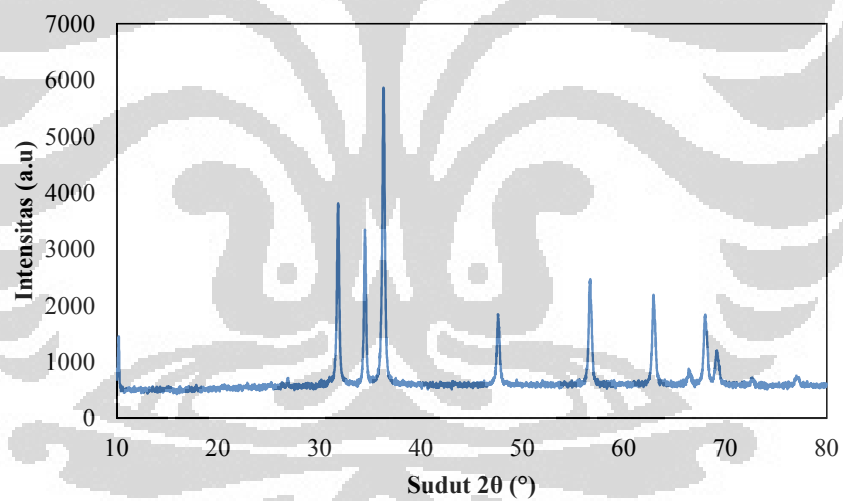
- Sampel B-Anil



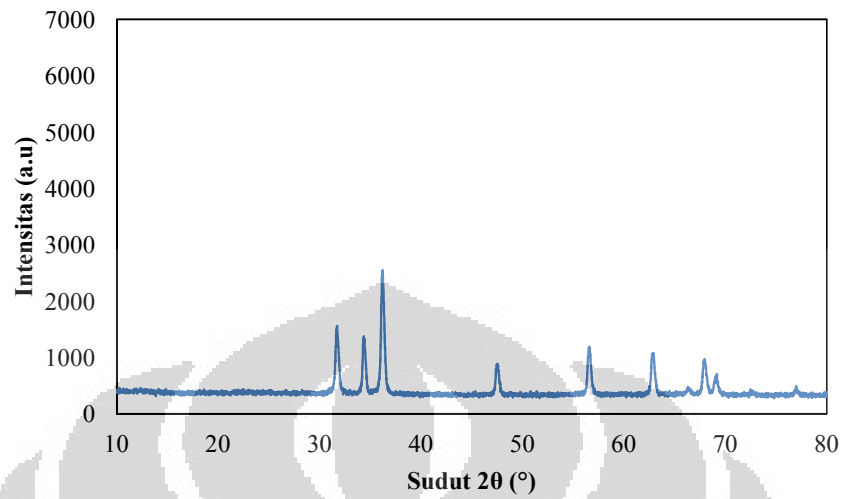
- Sampel B-PH80



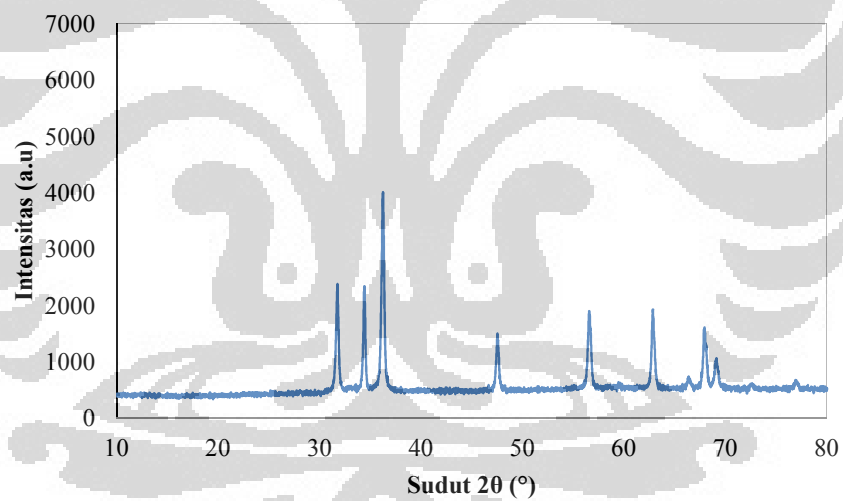
- Sampel B-PH100



- Sampel B-PH120



- Sampel B-PH150

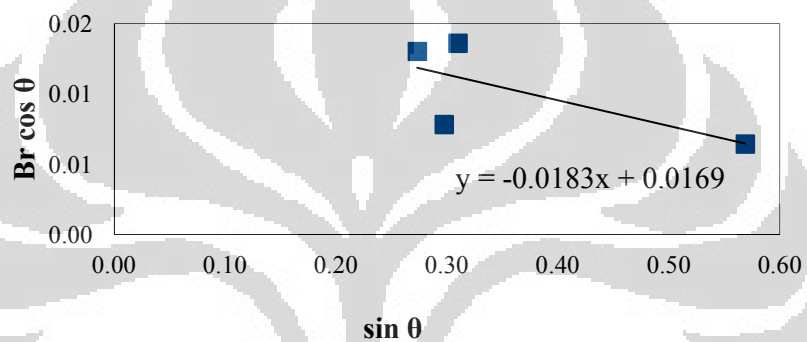


LAMPIRAN 2

Pengolahan Data XRD dengan Microsoft Excel

- Sampel B-Dry

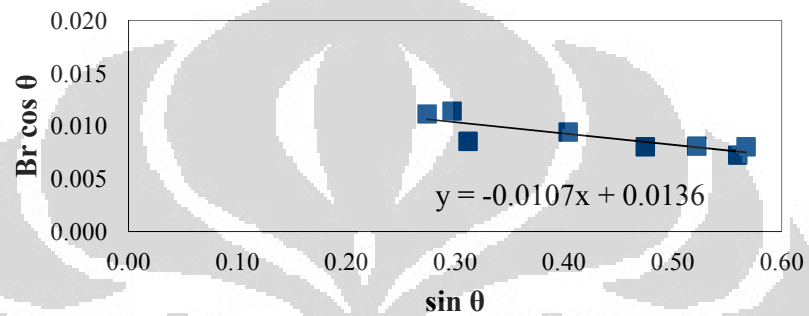
Sudut 2θ	Orientasi	B	B (rad)	B inst (rad)	Br (rad)	θ	sin θ	Br cos θ
31.7166514	100	0.7875915	0.01374606	0.00226718	0.01355781	15.8583257	0.27325962	0.0130418
34.6152274	002	0.48795626	0.00851644	0.00226718	0.00820912	17.3076137	0.29750174	0.00783742
36.1160431	101	0.83116762	0.01450661	0.00226718	0.01432835	18.0580216	0.30997994	0.01362258
69.3473387	201	0.46768949	0.00816272	0.00226718	0.00784155	34.6736694	0.56890164	0.00644893



c=	0.0169
k=	0.89
lambda=	0.154
t=	8.113219

- Sampel B-Anil

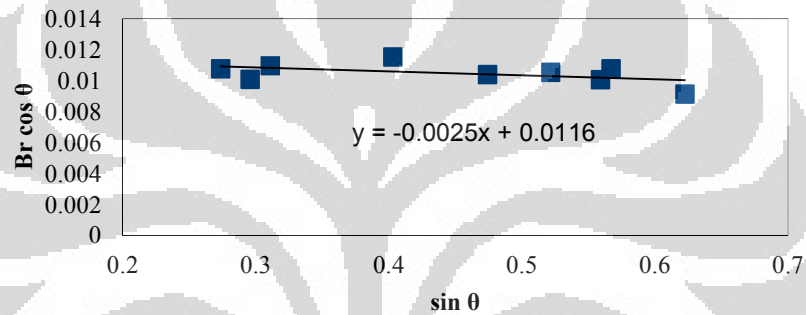
Sudut 2θ	Orientasi	B	B (rad)	B inst (rad)	Br (rad)	θ	$\sin \theta$	Br cos θ
31.8076123	100	0.67815161	0.01183598	0.00226718	0.01161681	15.9038062	0.27402311	0.01117215
34.5533883	002	0.69890085	0.01219812	0.00226718	0.01198558	17.2766942	0.29698649	0.01144481
36.3223462	101	0.53369508	0.00931474	0.00226718	0.00903461	18.1611731	0.31169109	0.00858454
47.6194553	102	0.60663143	0.01058772	0.00226718	0.01034213	23.8097277	0.40370063	0.00946192
56.6751369	110	0.54034906	0.00943087	0.00226718	0.0091543	28.3375685	0.47466543	0.00805731
62.9374003	103	0.56072999	0.00978658	0.00226718	0.00952035	31.4687002	0.5220327	0.00812015
68.0528217	112	0.51919064	0.00906159	0.00226718	0.00877338	34.0264109	0.55957499	0.0072712
69.1243859	201	0.57519832	0.0100391	0.00226718	0.00977975	34.562193	0.56730047	0.00805373



c=	0.0136
k=	0.89
lambda=	0.154
t=	10.081868

- Sampel B-PH80

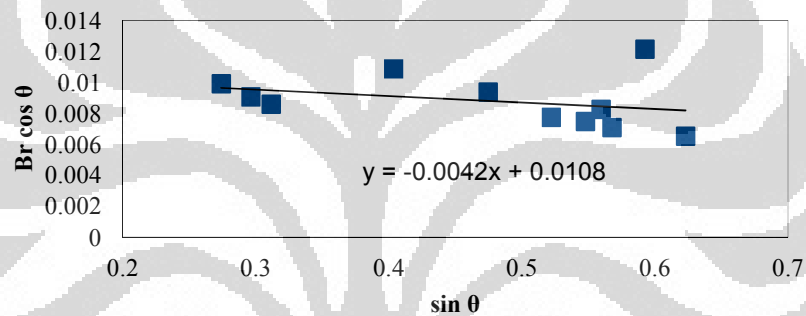
Sudut 2θ	Orientasi	B	B (rad)	B inst (rad)	Br (rad)	θ	sin θ	Br cos θ
31.7370823	100	0.65321181	0.0114007	0.00226718	0.01117299	15.8685412	0.27343112	0.01074721
34.3842373	002	0.61782442	0.01078307	0.00226718	0.01054203	17.1921187	0.29557664	0.01007101
36.2062376	101	0.67250642	0.01173745	0.00226718	0.01151641	18.1031188	0.31072817	0.01094633
47.5259557	102	0.7324377	0.01278345	0.00226718	0.0125808	23.7629779	0.402954	0.0115142
56.5955076	110	0.6878102	0.01200455	0.00226718	0.01178852	28.2977538	0.47405369	0.01037974
62.8746965	103	0.71852232	0.01254058	0.00226718	0.01233394	31.4373483	0.52156591	0.01052345
67.9749354	112	0.70602652	0.01232249	0.00226718	0.01211213	33.9874677	0.55901155	0.01004289
69.0617155	201	0.75892559	0.01324575	0.00226718	0.01305028	34.5308578	0.56685	0.01075109
76.9908445	202	0.68033594	0.0118741	0.00226718	0.01165565	38.4954223	0.62245211	0.00912239



c=	0.0116
k=	0.89
lambda=	0.154
t=	11.815517

- Sampel B-PH100

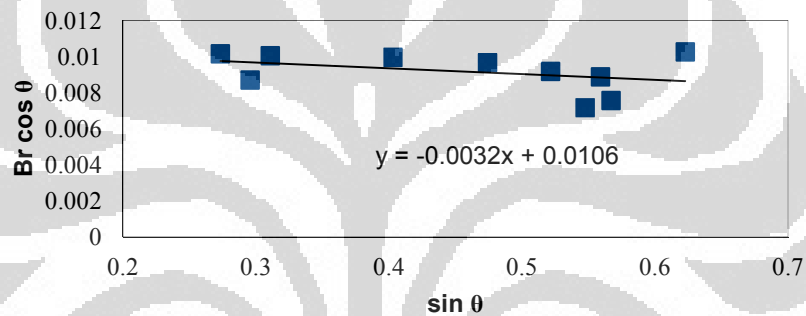
Sudut 2θ	Orientasi	B	B (rad)	B inst (rad)	Br (rad)	θ	sin θ	Br cos θ
31.8038223	100	0.6044565	0.01054976	0.00226718	0.01030326	15.9019112	0.2739913	0.00990898
34.4570466	002	0.55943102	0.00976391	0.00226718	0.00949705	17.2285233	0.29618358	0.00907092
36.2859373	101	0.53428848	0.00932509	0.00226718	0.00904529	18.1429687	0.31138918	0.00859558
47.5923993	102	0.69326368	0.01209973	0.00226718	0.01188543	23.7961997	0.40348461	0.01087501
56.6709062	110	0.62371271	0.01088584	0.00226718	0.01064713	28.3354531	0.47463293	0.00937143
62.9396782	103	0.5359481	0.00935406	0.00226718	0.00907515	31.4698391	0.52204966	0.00774033
66.4265429	200	0.52845553	0.00922329	0.00226718	0.0089403	33.2132715	0.54775703	0.00747979
68.0496982	112	0.58601786	0.01022794	0.00226718	0.0099735	34.0248491	0.5595524	0.00826599
69.1601975	201	0.50911917	0.00888581	0.00226718	0.00859171	34.5800988	0.5675578	0.00707384
72.6597337	004	0.87341174	0.01524391	0.00226718	0.01507437	36.3298669	0.59243321	0.01214421
77.0804159	202	0.49477866	0.00863552	0.00226718	0.00833259	38.540208	0.62306369	0.00651751



c=	0.0108
k=	0.89
lambda=	0.154
t=	12.695685

- Sampel B-PH120

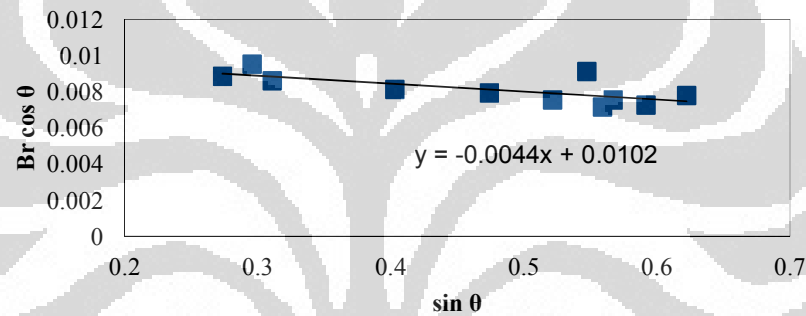
Sudut 2θ	Orientasi	B	B (rad)	B inst (rad)	Br (rad)	θ	sin θ	Br cos θ
31.7148251	100	0.61798908	0.01078594	0.00226718	0.01054497	15.8574126	0.27324429	0.01014368
34.3725447	002	0.53722586	0.00937636	0.00226718	0.00909813	17.1862724	0.29547916	0.00869189
36.2099573	101	0.61919799	0.01080704	0.00226718	0.01056655	18.1049787	0.31075902	0.01004339
47.5229202	102	0.63638497	0.01110701	0.00226718	0.01087316	23.7614601	0.40292976	0.00995145
56.5897961	110	0.6416966	0.01119972	0.00226718	0.01096784	28.2948981	0.4740098	0.0096574
62.8616438	103	0.629114	0.01098011	0.00226718	0.0107435	31.4308219	0.52146872	0.00916711
66.3747695	200	0.50701856	0.00884914	0.00226718	0.00855378	33.1873848	0.54737897	0.00715853
67.9693077	112	0.62590641	0.01092413	0.00226718	0.01068627	33.9846539	0.55897083	0.00886092
69.0736429	201	0.54127474	0.00944703	0.00226718	0.00917094	34.5368215	0.56693575	0.00755467
77.0227481	202	0.76222059	0.01330326	0.00226718	0.01310865	38.5113741	0.62266998	0.01025731



c=	0.0106
k=	0.89
lambda=	0.154
t=	12.935226

- Sampel B-PH150

Sudut 2θ	Orientasi	B	B (rad)	B inst (rad)	Br (rad)	θ	sin θ	Br cos θ
31.7274784	100	0.54427446	0.00949938	0.00226718	0.00922486	15.8637392	0.27335051	0.00887353
34.3935742	002	0.58649765	0.01023632	0.00226718	0.00998209	17.1967871	0.29565448	0.00953584
36.2129891	101	0.53510417	0.00933933	0.00226718	0.00905996	18.1064946	0.31078417	0.00861132
47.5175293	102	0.52579324	0.00917682	0.00226718	0.00889235	23.7587647	0.4028867	0.00813873
56.5849441	110	0.53277474	0.00929867	0.00226718	0.00901805	28.2924721	0.47397252	0.00794075
62.8641231	103	0.52333183	0.00913386	0.00226718	0.00884801	31.4320616	0.52148718	0.00754965
66.347715	200	0.63817155	0.01113819	0.00226718	0.01090501	33.1738575	0.54718137	0.00912765
67.9668354	112	0.51140737	0.00892574	0.00226718	0.008633	33.9834177	0.55895294	0.00715848
69.0859864	201	0.54165251	0.00945362	0.00226718	0.00917773	34.5429932	0.56702448	0.00755971
72.5692969	004	0.53309964	0.00930434	0.00226718	0.0090239	36.2846485	0.59179722	0.00727404
76.9658742	202	0.58565886	0.01022168	0.00226718	0.00996707	38.4829371	0.62228155	0.00780216

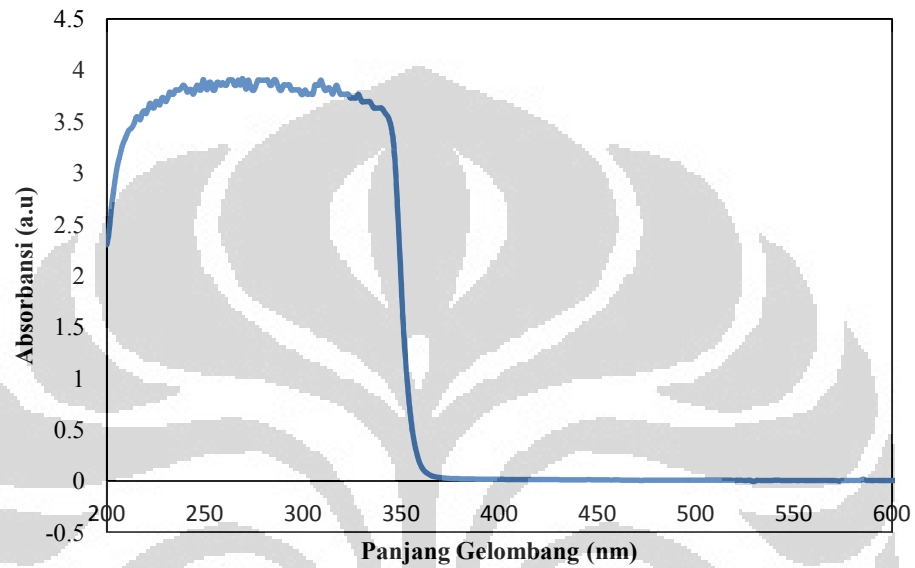


c=	0.0102
k=	0.89
lambda=	0.154
t=	13.442490

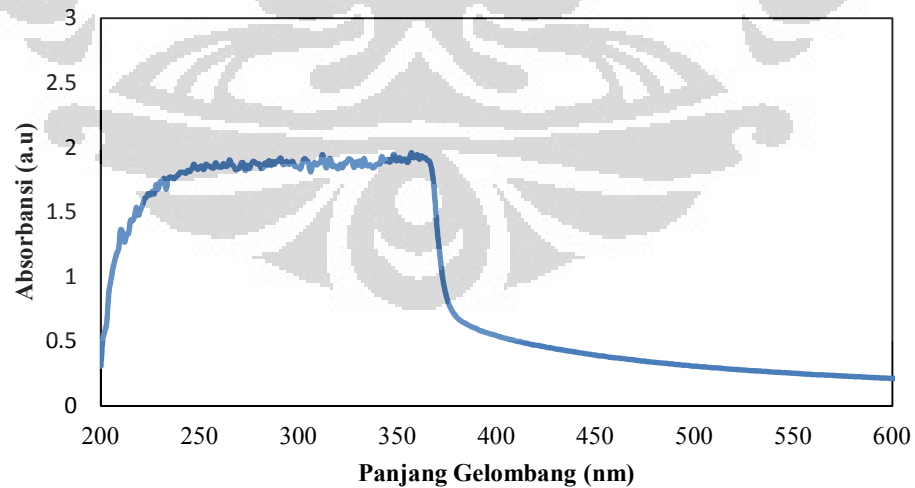
LAMPIRAN 3

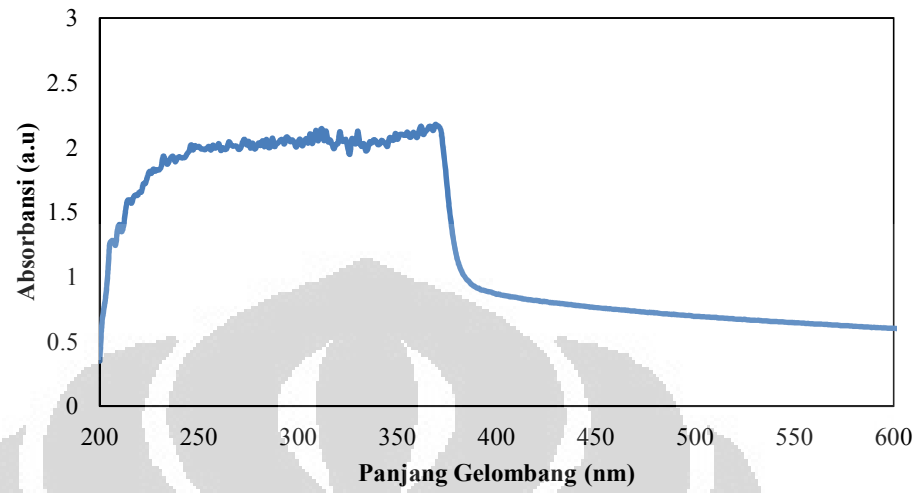
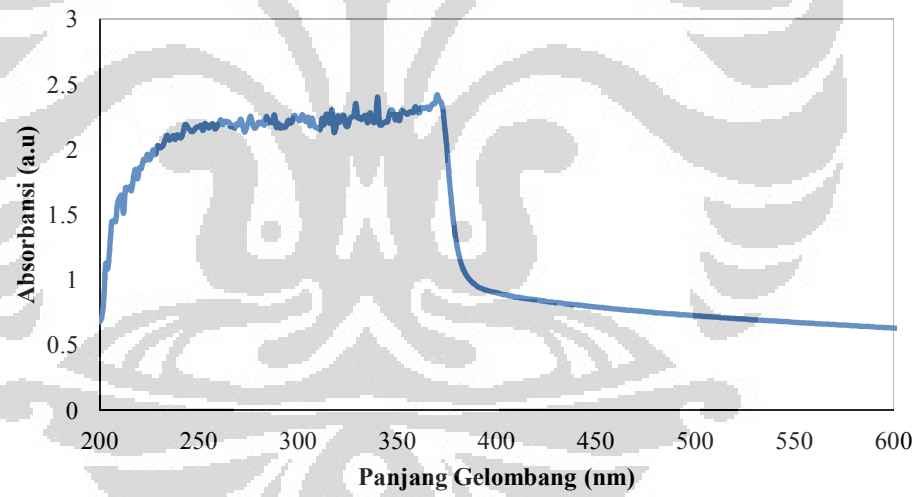
Data UV-Vis Tiap Sampel

- Larutan Sebelum dan Hasil Proses Pra-Hidrotermal dengan Variasi Temperatur

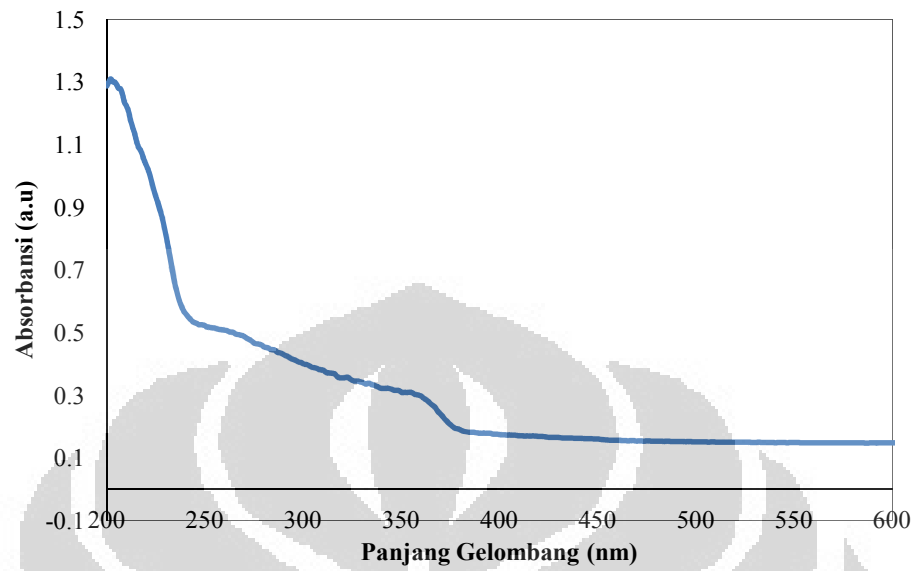


A

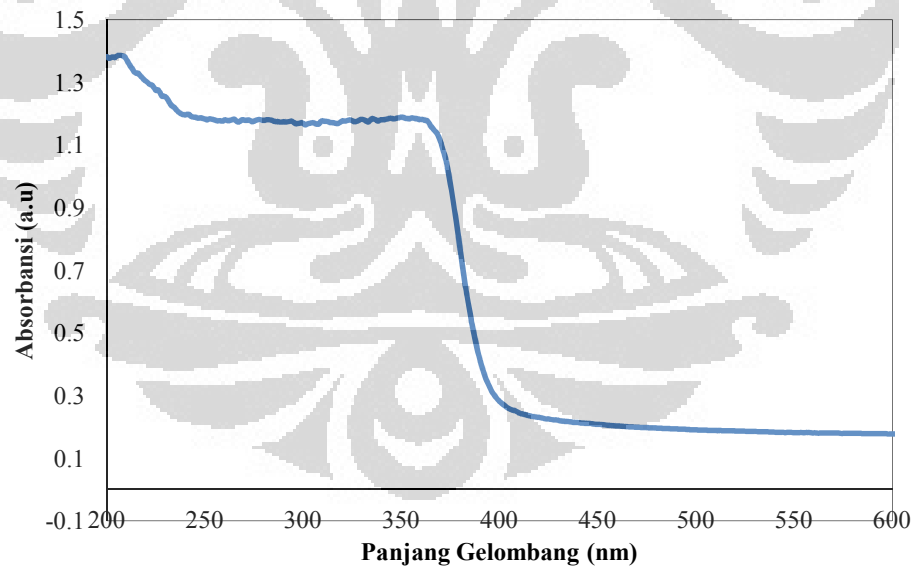


B**C**

- Nanopartikel Hasil Proses Pengeringan

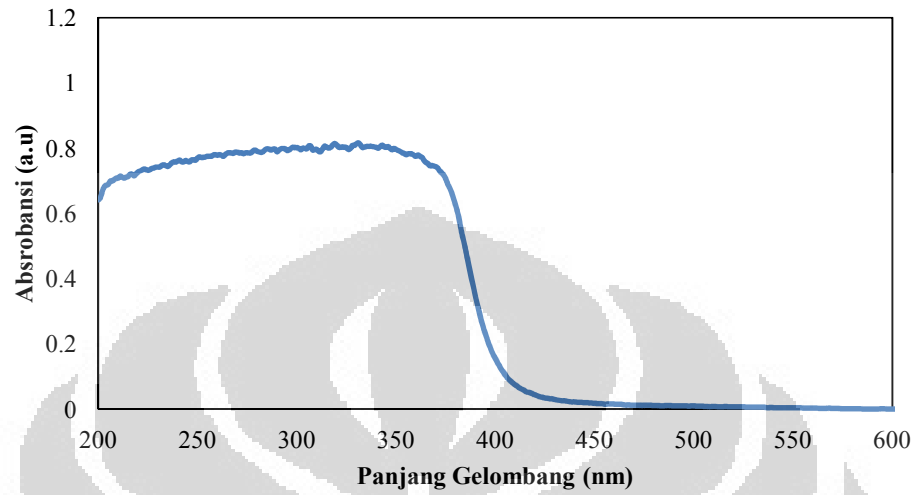


- Nanopartikel ZnO Hasil Proses Anil

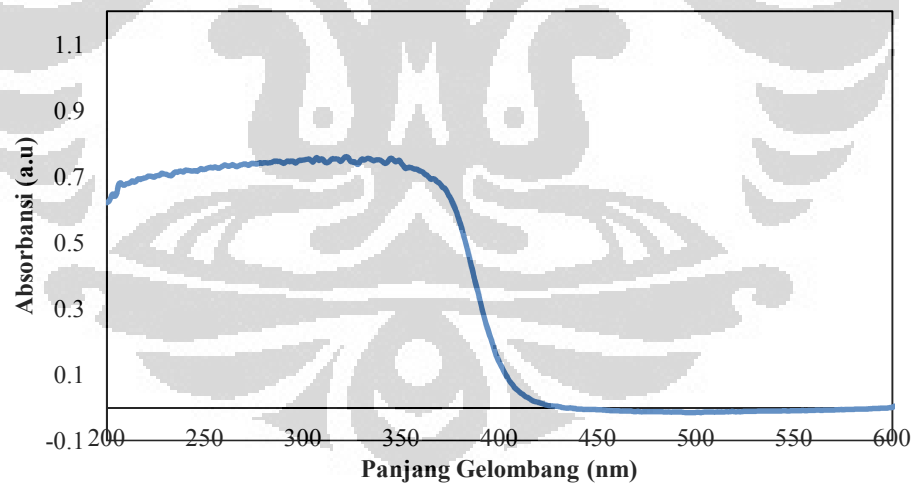


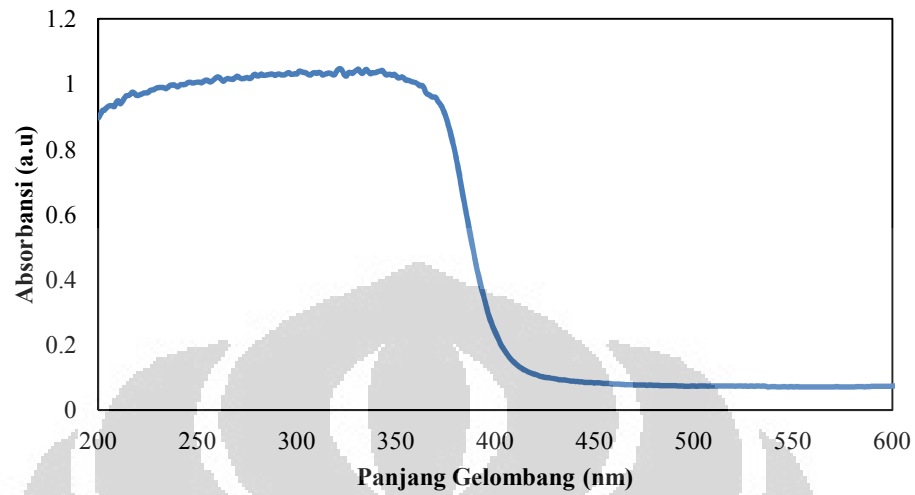
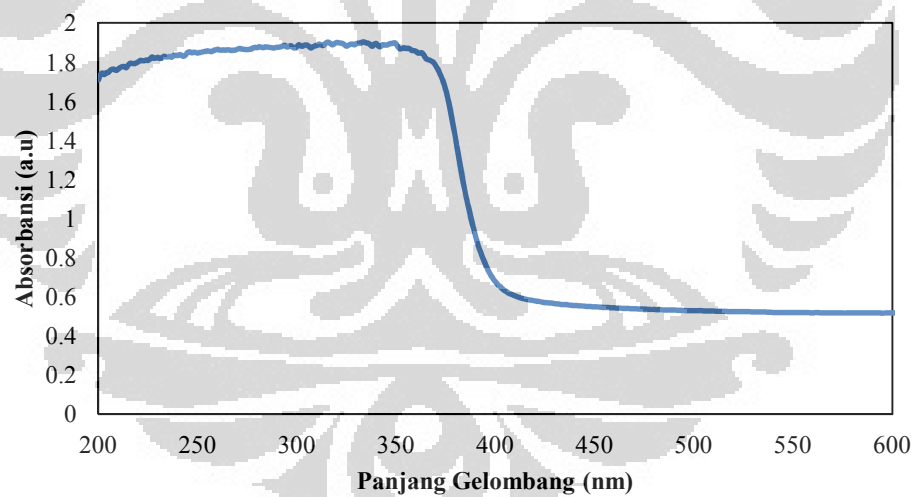
- Nanopartikel Hasil Proses Pasca-Hidrotermal dengan Variasi Temperatur

B-PH80



B-PH100



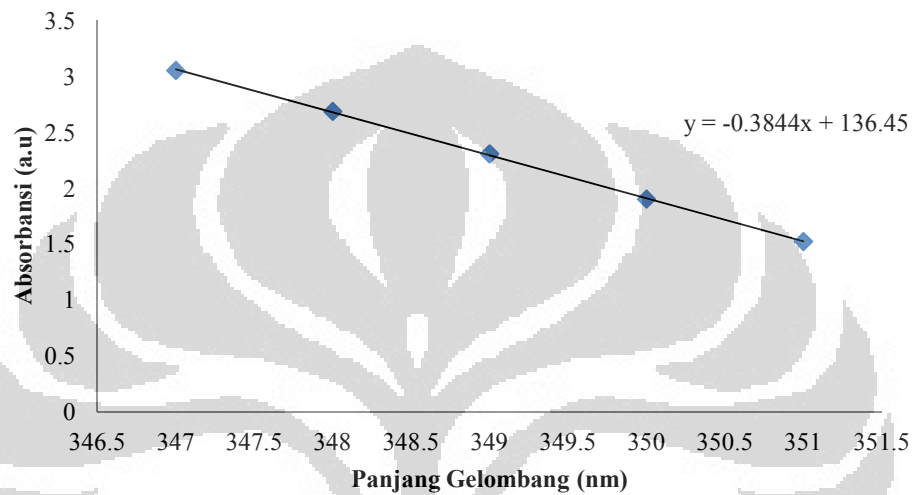
B-PH120**B-PH150**

LAMPIRAN 4

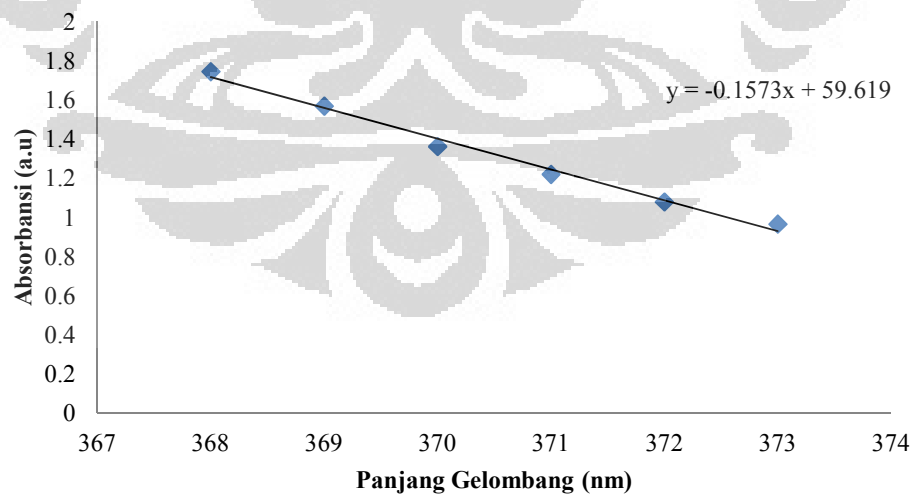
Pengolahan Data UV-Vis

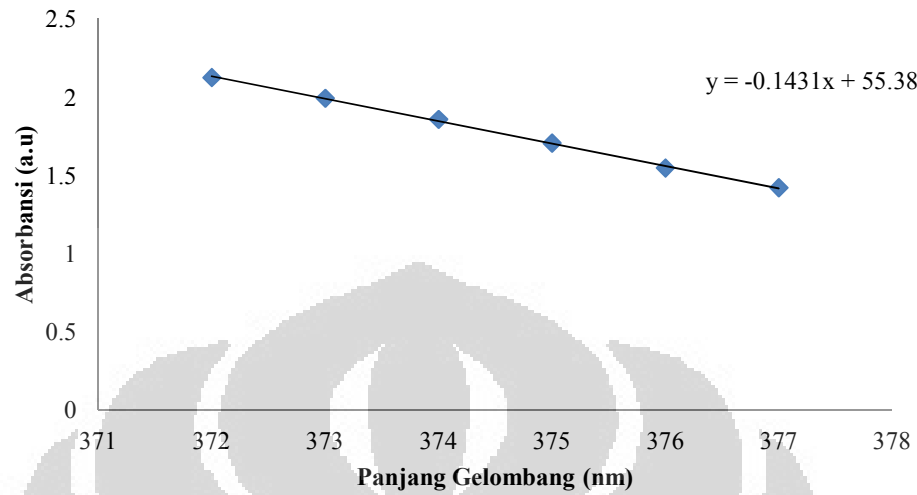
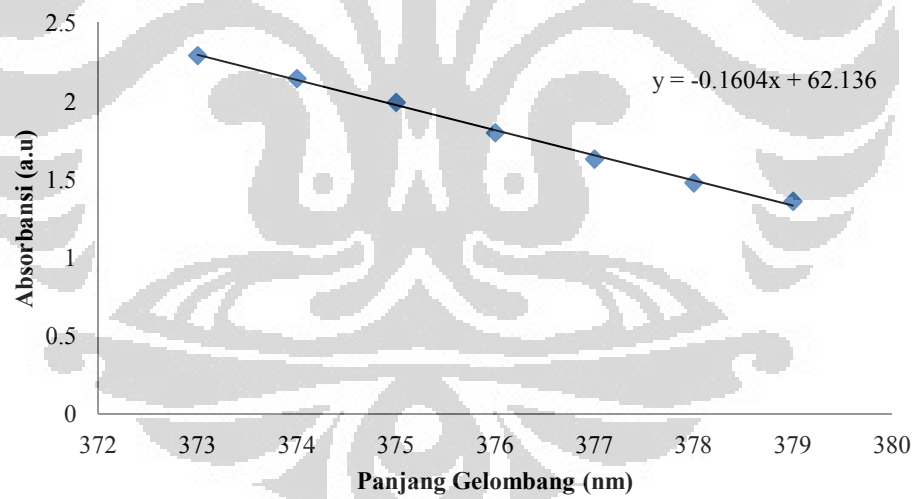
- Grafik Pendekatan Persamaan Linear Hasil Pengujian UV-Vis

To

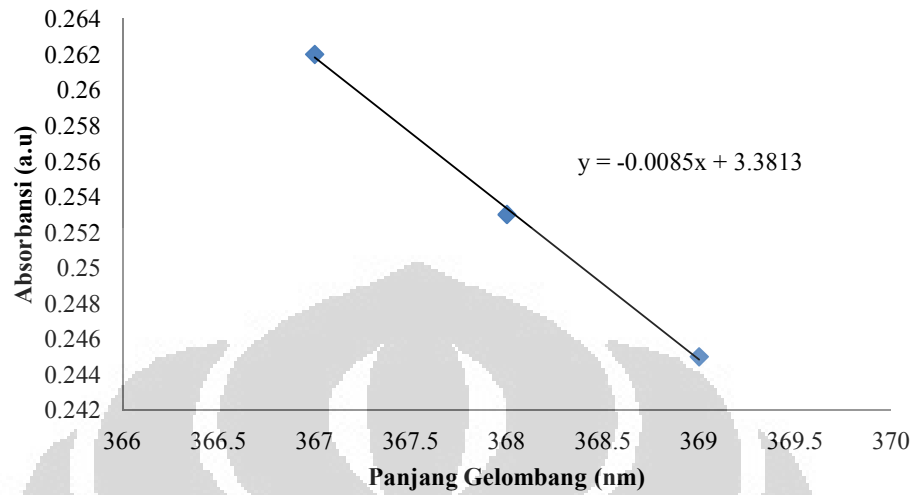


A

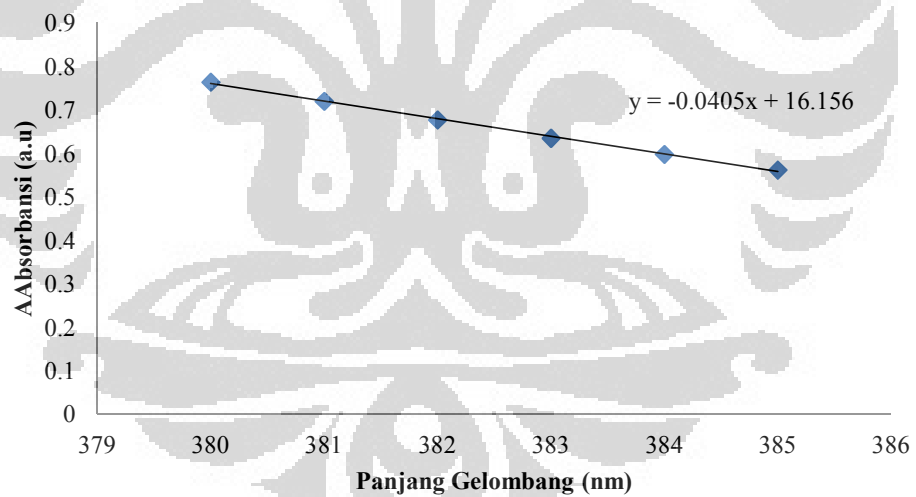


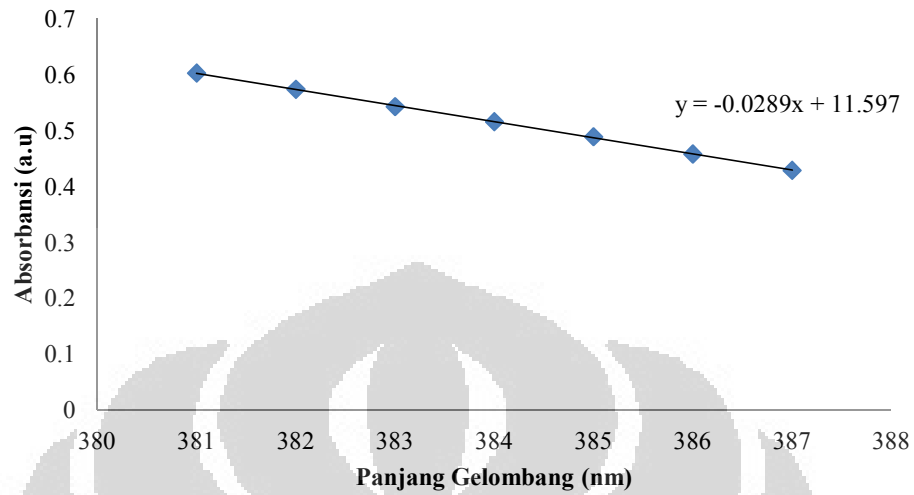
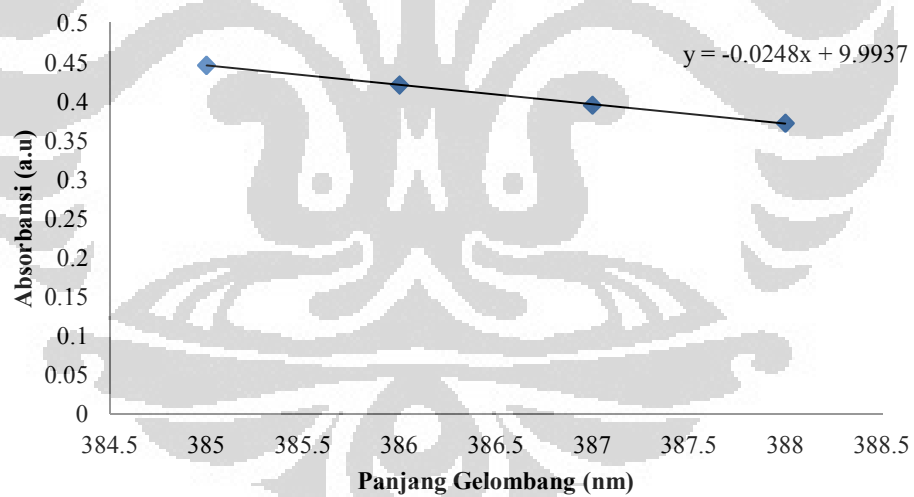
B**C**

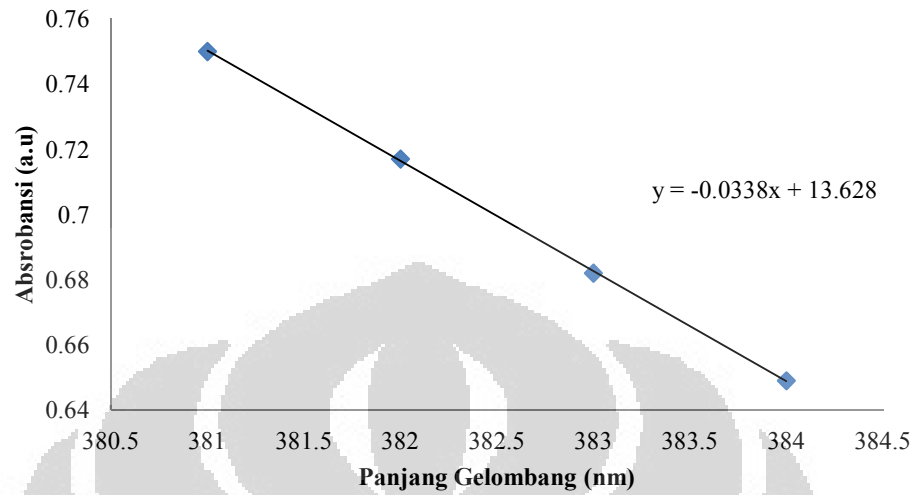
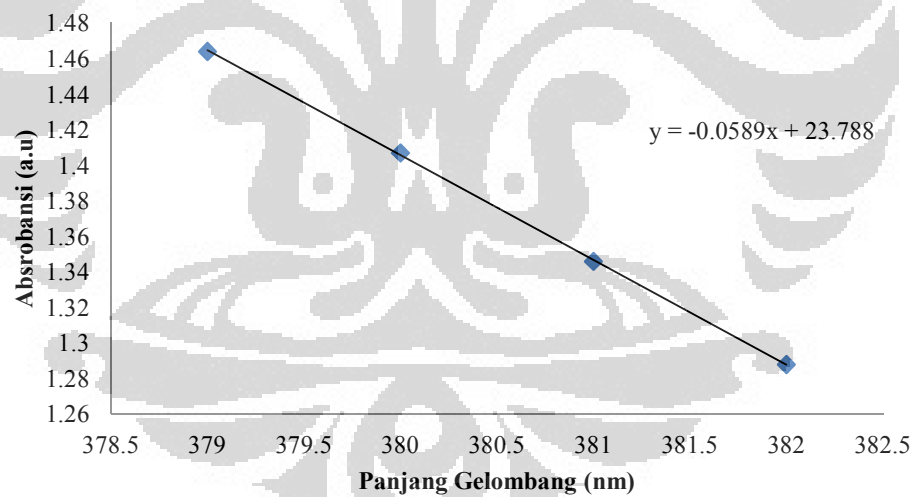
A-Dry



B-Anil



B-PH80**B-PH100**

B-PH120**B-PH150**

- Pengolahan Titik Potong Grafik Linear terhadap Panjang Gelombang dan Konversi terhadap Energi Celah Pita

Kode Sampel	Persamaan Garis Linear	Panjang Gelombang (λ , nm)	Energi celah pita (Eg, eV)
To	$y = -0.3844x + 136.45$	354.97	3.493
A	$y = -0.1573x + 59.619$	379.01	3.272
B	$y = -0.1431x + 55.382$	387.02	3.204
C	$y = -0.1604x + 62.136$	387.38	3.201

Kode Sampel	Persamaan Garis Linear	Panjang Gelombang (λ , nm)	Energi celah pita (Eg, eV)
B-Dry	$y = -0.0085x + 3.3813$	397.804	3.117
B-Anil	$y = -0.0405x + 16.156$	398.774	3.110
B-PH80	$y = -0.0289x + 11.597$	401.88	3.085
B-PH100	$y = -0.0248x + 9.9937$	402.97	3.077
B-PH120	$y = -0.0338x + 13.628$	403.32	3.074
B-PH150	$y = -0.0589x + 23.788$	403.87	3.070