



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI NANOPARTIKEL –
NANOFLUIDA *UNDOPED* ZnO (Seng Oksida) DENGAN METODE
KOPRESIPITASI SERTA APLIKASINYA PADA *HEAT PIPE***

SKRIPSI

SUHENDRO PURBO P.

0606068732

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

PROGRAM STUDI S1 FISIKA

DEPOK

JUNI 2012



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI NANOPARTIKEL –
NANOFLUIDA *UNDOPED* ZnO (Seng Oksida) DENGAN METODE
KOPRESIPITASI SERTA APLIKASINYA PADA *HEAT PIPE***

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

SUHENDRO PURBO P.

0606068732

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

PROGRAM STUDI S1 FISIKA

DEPOK

JUNI 2012

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Suhendro Purbo P.

NPM : 0606068732

Tanda Tangan :



Tanggal : 08 Juni 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Suhendro Purbo P.

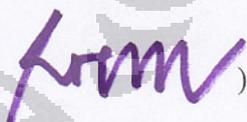
N P M : 0606068732

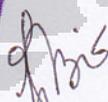
Program Studi : *S-1 Reguler*

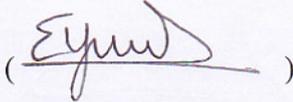
Judul Skripsi : Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel – Nanofluida
Undoped ZnO dengan Metode Kopresipitasi serta
Aplikasinya pada *Heat Pipe*

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Prof. Dr. rer. nat. Rosari Saleh ()

Penguji : Dr. Djoko Triyono ()

Penguji : Dr. Efta Yudiarsah ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 08 Juni 2012

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur atas kehadiran Allah SWT yang telah memberikan kesempatan dan kelancaran atas terselesaikannya skripsi ini. Serta atas segala RahmatNya yang telah diberikan kepada seluruh umat manusia. Sebagaimana skripsi ini telah dibuat untuk memenuhi salah satu syarat dalam meraih gelar Sarjana Sains Jurusan Fisika pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.

Dengan segenap hati, penulis ucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada seluruh pihak baik yang secara langsung ikut serta dalam menyelesaikan skripsi ini ataupun tidak langsung. Penulis menyadari tanpa kehadiran mereka dalam mengerjakan skripsi ini akan sangat sulit terasa. Dalam setiap doa, bimbingan, motivasi, *solving problem*, *work hard* dan *play hard* akan sangat berkenang karena kehadiran mereka. Adapun beberapa nama-nama dari mereka yang telah ikut serta atas terselesaikannya skripsi ini antara lain :

1. Prof. Dr. rer. nat. Rosari Saleh, sebagai *supervisor* dan sudah seperti orang tua sendiri bagi penulis baik di dalam diskusi akademik maupun penelitian ini serta berbagi pengalaman hidup baik nasehat, semangat, pembelajaran sikap dan membuka peluang. Dan juga tidak lupa atas segala sarana dan prasarana yang telah beliau berikan dalam menyelesaikan skripsi ini.
2. Dr. Djoko Triyono dan Dr. Efta Yudiarsah, sebagai penguji dan atas segala saran, kritik serta kata-kata penyemangat yang sangat membantu penulis di dalam diskusi tugas akhir.
3. Prof. Dr. Nandy Putra, atas bimbingan, sarana prasarana dan semangatnya dalam membantu penulis dalam melakukan penelitian *heat transfer*.
4. Oma Tuti, Prof. Dr. Harkristuti H. dan Tante-tante yang telah memberikan dukungan moril serta doanya kepada penulis untuk menyelesaikan tugas akhir ini dengan baik.

5. Mbak Lusitra M., yang juga telah banyak membantu penulis baik dalam menyelesaikan tugas akademik dan penelitian serta nasehat-nasehatnya dalam sikap bersosial.
6. Orang tua, kakak-kakak, saudara di cimanggis, Erwin (TRUI), Hendra (TRUI), Iyan, nenek, miss Yayan dan keluarga PT. Indokorina yang telah mendoakan dan memberikan dorongan kepada penulis atas kelancaran terselesaikannya skripsi ini.
7. Kepada adik-adik seperguruan dan sebimbingan, Nadia, Dita, Numei, Enggar, Andy, Garry, Haryo, Dwi, Jeff, Mergo dan Nedyia yang telah ikut memberikan motivasi, bantuan mencari referensi dan menemani waktu bermain-main bersama penulis.
8. Kepada kakak-kakak seperguruan dan sebimbingan, Kak Daniel, Kak Cenmi, Kak Sigit dan Kak Devi serta kakak-kakak yang tidak disebutkan namanya, Penulis ucapkan terimakasih atas segala masukan untuk penelitian dan berbagi cara menulis skripsi.
9. Kepada temen-temen seangkatan dan seperjuangan di ujung kesempatan masa S1, Rizky, Ucup, Paulus, Khari dan Ones yang telah bersama-sama membantu dan memberikan informasi yang berguna bagi penulis.
10. Kepada seluruh anak-anak tim penelitian *heat transfer* di teknik, penulis ucapkan terimakasih untuk waktu diskusi dan sarana prasarana untuk dapat mengambil data penelitian.
11. Kepada anak-anak WS Fisika UI, Ferdi, Wahid, Vani, Arif, Husni, Zulfikar, Ady, Yusuf, Aji, Radit dan kawan-kawan yang sudah bermain PES bareng, nonton bareng, berbagi kesenangan canda tawa, curhat dan berdiskusi masalah instrumentasi elektronika, geofis serta medis.
12. Kepada seluruh staf laboratorium BATAN dan LIPI yang terkait dalam penelitian ini, Pak Wisnu, Pak Adel, Pak Ajat, Bu Emil, Bu Sofya dan staf-staf laboratorium lain yang tidak disebutkan namanya, penulis ucapkan terimakasih atas segala kelebihannya dalam membantu, diskusi dan mengawasi jalannya pengukuran.

13. Kepada asisten Lab Kimia dan Metalurgi UI, Kak Puji, Kak Rasyid, Kak Alfin dan Zakkyudin, Penulis doakan semoga semakin sukses atas segala bantuannya.
14. Kepada staf-staf dan OB jurusan fisika UI serta satpam-satpam FMIPA, Mbak Ratna, Pak Mardi, Pak Dwi, Mas Rizky, Mas Teja, Pak Parno, Pak Bowo, Pak Katman, Mas Heri, Bang Ryan, Bang Aming, Bang Lani, yang sudah sangat membantu baik dalam kelancaran birokrasi dan administrasi seminar tugas akhir sampai selesai, kebersihan serta keamanan bagi sarana dan prasarana penulis.
15. Kepada seluruh pihak yang tidak dapat saya sebutkan satu persatu, tidak lupa saya haturkan terimakasih yang setulus-tulusnya.

Skripsi yang telah selesai dibuat ini tidak luput dari segala kekurangan baik dari penelitian maupun cara penulisannya. Namun, semoga dari kekurangannya itu dapat memberikan ladang ide lain untuk digarap oleh siapa saja yang ingin mengkajinya. Dan juga dapat dikembangkan demi kemajuan ilmu dan teknologi baik di Indonesia hingga lingkup internasional.

Depok, Juli 2012

Penulis

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

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

Nama : Suhendro Purbo P.
NPM : 0606068732
Program Studi : S-1 Reguler
Departemen : Fisika
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis Karya : Skripsi

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

“Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel-Nanofluida *Undoped ZnO* dengan Metode Kopesipitasi serta Aplikasinya pada *Heat Pipe*”

beserta 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: 08 Juni 2012

Yang menyatakan



(Suhendro Purbo P.)

ABSTRAK

Satu seri sampel nanopartikel ZnO telah berhasil disintesa dengan mempergunakan metode kopresipitasi pada variasi temperatur pengeringan antara 100 – 600⁰C. Seluruh sampel dikarakterisasi dengan menggunakan metode eksperimen difraksi sinar X (XRD), spektroskopi *energy dispersive x-ray* (EDX), analisis termal dengan TGA-TG, spektroskopi UV-Vis, spektroskopi absorpsi infra merah (FTIR) dan *electron spin resonance* (ESR). Berdasarkan pada analisis XRD, seluruh sampel nanopartikel ZnO menunjukkan struktur kristal dengan fase hexagonal wurtzite serta dengan *grain size* rata-rata 18 – 23 nm. Spektrum absorpsi optik menunjukkan bahwa besar energi gap bergeser ke arah energi yang lebih rendah dengan bertambahnya *grain size* partikel. Pengukuran ESR menunjukkan resonansi dengan nilai g berkisar pada ~ 1.96. Dengan bertambahnya temperatur pengeringan dapat teramati pula berkurangnya nilai g dan meningkatnya intensitas dari sinyal ESR. Selain itu, meningkatnya temperatur pengeringan menyebabkan mode lokal vibrasi O-H semakin berkurang. Hasil dari pengukuran ESR tersebut didukung pula oleh hasil yang diperoleh dari spektroskopi absorpsi infra merah dan pengukuran analisis termal.

Kemudian nanopartikel ZnO yang diperoleh disuspensikan ke dalam fluida ethylene glycol menjadi sampel nanofluida pada fraksi massa antara 0.025 – 0.5 wt.%. Seluruh sampel nanofluida yang tersuspensi oleh nanopartikel ZnO yang memiliki *grain size* rata-rata sebesar 19 nm dan 23 nm menunjukkan kenaikan sifat konduktivitas termal dengan bertambahnya fraksi massa, begitu pula dengan kenaikan sifat viskositas nanofluida. Selain itu, sampel nanofluida yang tersuspensi dengan *grain size* rata-rata lebih besar menunjukkan kenaikan sifat konduktivitas termal dan viskositas yang lebih besar. Sampel-sampel nanofluida juga digunakan sebagai media pemindah panas di dalam konvensional *screen mesh wicked heat pipe*, serta di uji pengukuran distribusi temperatur dinding *heat pipe* untuk mengetahui resistansi termalnya. Hasil pengukuran menunjukkan penurunan distribusi temperatur dan resistansi termal terhadap penambahan konsentrasi nanopartikel, begitu pula dengan *grain size* partikel. Hasil ini juga didukung dari hasil pengukuran konduktivitas termal nanofluida ZnO/EG.

Kata kunci : nanopartikel ZnO, nanofluida ZnO, sifat struktur dan optik, resonansi magnetik, konduktivitas termal, viskositas, *heat pipe*.

ABSTRACT

A series of undoped ZnO nanoparticles were successfully synthesized at various dry temperatures (100 – 600⁰C) using coprecipitation method. The samples were characterized using a variety of experimental methods such as x-ray diffraction (XRD), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), thermal analysis TG-DTA, UV-Vis spectroscopy, infrared absorption spectroscopy (FTIR) and electron spin resonance spectroscopy (ESR). According to XRD analysis, all of our ZnO samples possess the hexagonal wurzite structure with average grain size increased ranging from 18 – 23 nm as dry temperature increased. Optical absorption spectra show that the band gap shifted to the lower energy with increasing grain size. ESR measurements showed the resonance of electron centers with g values of about ~ 1.96. With increasing dry temperature we observed the decrease of the g values and the increase of intensities of the ESR signal. In addition an increase in dry temperature results in a pronounced decrease of O-H local vibrational modes. The results from ESR measurements are well supported by the results obtained from infrared absorption spectroscopy and thermal analysis measurements.

And then, the ZnO nanoparticle samples were used as a solid particle that suspended in ethylene glycol fluid become nanofluid samples with mass fraction between 0.025 – 0.5 wt.%. All nanofluid samples that suspended by ZnO nanoparticles that have grain size 19 nm and 23 nm show the enhancement of thermal conductivity with increasing mass fraction, as well as the enhancement of viscosity properties. In addition an increase in grain size particles showed the higher enhancement of thermal conductivity as well as the viscosity of nanofluid sample with same mass fraction. For further experiment, the nanofluid samples were used as heat transfer medium for a conventional screen mesh wick heat pipe. The experiments were performed to measure wall temperature distribution and thermal resistance of the heat pipe. The results showed that temperature distribution and thermal resistance decrease as the concentration as well as the grain size of the nanoparticle increased. This result is well supported by the result obtained from the enhancement of thermal conductivity of ZnO/EG nanofluids.

Key word : ZnO nanoparticles, ZnO nanofluids, structural and optical properties, magnetic resonance, thermal conductivity, viscosity, heat pipe.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR	v
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	viii
ABSTRAK	ix
ABSTRACT	x
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xv
BAB I. PENDAHULUAN	1
BAB II. TINJAUAN LITERATUR NANOPARTIKEL – NANOFLUIDA ZnO	5
BAB III. EKSPERIMEN	20
BAB IV. HASIL DAN DISKUSI	27
BAB V. KESIMPULAN	67
DAFTAR PUSTAKA	70

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1	26
Gambar 1. <i>Setup</i> eksperimen <i>heat pipe</i>	
Gambar 2	27
Gambar 2. Spektrum EDX dari sampel as-grown nanopartikel ZnO (temperatur 100 ⁰ C)	
Gambar 3	28
Gambar 3. Spektrum XRD seluruh nanopartikel ZnO variasi temperatur pengeringan.	
Gambar 4	30
Gambar 4. Perubahan <i>lattice parameter</i> , <i>grain size</i> dan <i>strain</i> nanopartikel ZnO variasi temperatur pengeringan.	
Gambar 5	32
Gambar 5. Kurva DTA dan TGA nanopartikel ZnO dengan temperatur pengeringan 100 ⁰ C.	
Gambar 6	35
Gambar 6. Kurva <i>diffuse reflectance spectroscopy</i> UV-Vis pada semua variasi temperatur pengeringan nanopartikel ZnO.	
Gambar 7	36
Gambar 7. Plot kurva $F^2(R)$ vs Energi dari Gambar 6, ekstrapolasi kurva transisi pada perpotongan axis energi menunjukkan nilai E_g dari seluruh sampel.	
Gambar 8	37
Gambar 8. Plot kurva E_g vs temperatur pengeringan dari Gambar 7.	
Gambar 9	40

Gambar 9. Spektrum absorpsi inframerah nanopartikel ZnO dengan temperatur pengeringan (a) 100⁰C, (b) 200⁰C, (c) 400⁰C dan (d) 600⁰C. Sedangkan (e) merupakan sampel (a) yang mendapatkan proses *anneal* dengan temperatur mencapai 800⁰C bertujuan untuk mengurangi atau menghilangkan kandungan air pada sampel.

Gambar 10 42

Gambar 10. Dekonvolusi spektrum absorpsi inframerah dari Gambar 8 pada jangkauan daerah bilangan gelombang antara 2400 – 3900 cm⁻¹.

Gambar 11 43

Gambar 11. Integrasi area kurva absorpsi inframerah dari Gambar 9.

Gambar 12 44

Gambar 12. Spektrum ESR yang diperoleh dari sampel nanopartikel ZnO, sinyal ESR yang terdeteksi dari sampel yang dikeringkan pada temperatur diatas 100⁰C.

Gambar 13 46

Gambar 13. Perubahan nilai intensitas, H_{pp} dan g-value terhadap variasi temperatur pengeringan sampel nanopartikel ZnO.

Gambar 14 53

Gambar 14. Spektrum sinyal ESR dari sampel nanopartikel ZnO yang mendapatkan *annealing treatment* pada temperatur 800⁰C selama 6 jam.

Gambar 15 56

Gambar 15. Konduktivitas termal dari sampel nanofluida ZnO untuk seluruh fraksi massa (0.025 – 0,5 wt.%).

Gambar 16 58

Gambar 16. Karakterisasi sifat viskositas dari seluruh sampel nanofluida ZnO/EG pada temperatur ruang.

Gambar 17 61

Gambar 17. Distribusi temperatur dinding *heat pipe* untuk seluruh sampel nanofluida ZnO/EG dengan *grain size* partikel 19 nm dan dilakukan pada kedua operasi daya.

Gambar 18

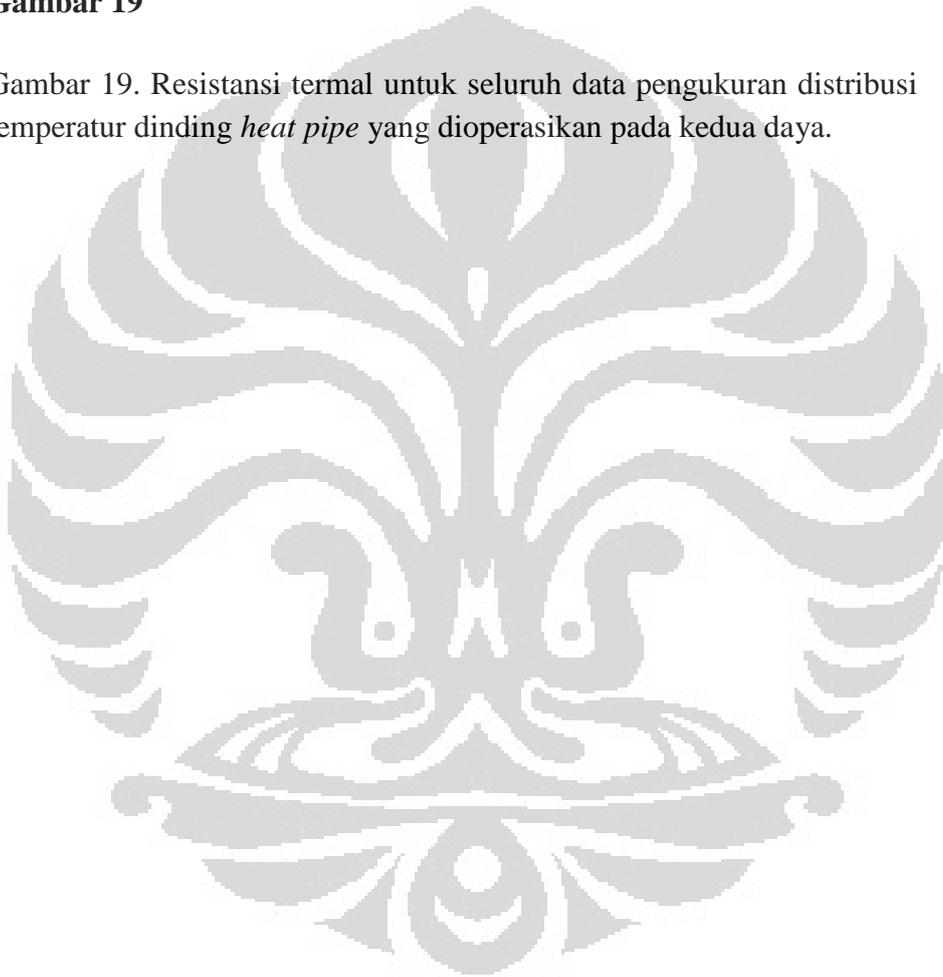
61

Gambar 18. Distribusi temperatur dinding *heat pipe* untuk seluruh sampel nanofluida ZnO/EG dengan *grain size* partikel 23 nm dan dilakukan pada kedua operasi daya.

Gambar 19

64

Gambar 19. Resistansi termal untuk seluruh data pengukuran distribusi temperatur dinding *heat pipe* yang dioperasikan pada kedua daya.



DAFTAR TABEL

Tabel 1	39
Tabel 1. Nilai <i>lattice constant</i> , <i>grain size</i> , <i>strain</i> dan <i>energy gap</i> nanopartikel ZnO untuk seluruh variasi temperatur pengeringan.	
Tabel 2	55
Tabel 2. Parameter sinyal ESR (<i>int. area</i> , H_{PP} , posisi resonansi dan <i>g-values</i>) yang diperoleh dari pengukuran terhadap sampel nanopartikel ZnO variasi Td.	
Tabel 3	66
Tabel 3. Perubahan nilai R untuk seluruh fraksi massa sampel nanofluida ZnO dari masing-masing <i>grain size</i> partikel.	

BAB 1

PENDAHULUAN

Bidang nanoteknologi merupakan salah satu area penelitian yang sangat aktif di dalam ilmu material terkini. Peraih *noble laureate* bernama Richard Feynman adalah pencetus ide pertama yang menyampaikan tentang nanoteknologi pada kuliah umumnya yang sangat terkenal di *California Institute of Technology* pada tahun 1959. Dan berdasarkan dari salah satu artikelnya yang dipublikasikan pada tahun 1960 berjudul, “There is plenty of room at the bottom” yang mendiskusikan tentang ide nanomaterial ini. Kemudian pada tahun 1970, seorang peneliti dari Jepang bernama Norio Taniguchi pertama kali mendefinisikan istilah “nanoteknologi”. Setelah itu pada tahun 1980, peneliti lain bernama K. Eric Drexler berkontribusi dalam mempromosikan pengembangan teknologi pada skala nano [1-2]. Nanomaterial ini menjadi perhatian besar bagi seluruh aspek perkembangan teknologi, hal tersebut disebabkan oleh sifat-sifat yang dimiliki material pada skala nano (< 100 nm) berbeda dengan sifat-sifat yang dimiliki material berukuran besar (*bulk*) walaupun berasal dari bahan yang sama. Sebagai contoh dari banyaknya jumlah studi penelitian pada sifat elektronik dan termal yang menunjukkan ketergantungan terhadap ukuran partikel [3-20]. Selain itu, dengan berkurangnya ukuran partikel menyebabkan jumlah atom yang berada dipermukaan menjadi lebih banyak sehingga rasio antara jumlah atom dipermukaan terhadap volum partikel menjadi lebih besar (*higher effective surface effect*) begitu pula dengan sifat reaksinya [21].

Perkembangan nanoteknologi ini sangat berkembang pesat mulai dari lingkup penelitian hingga merambah ke aplikasinya pada bidang-bidang industri komersial dan kesehatan. Salah satu jenis nanomaterial yang telah banyak diteliti dan digunakan berasal dari golongan metal oksida. Beberapa contoh bahan dari golongan tersebut antara lain : ZnO, TiO₂, Al₂O₃, CuO, MgO dan SnO₂. Seng Oksida (ZnO) merupakan bahan metal oksida yang biasanya terlihat berwarna putih dan tidak larut di dalam air dan alkohol [22-23]. Bahan tersebut mempunyai

beberapa sifat unggul (elektronik, termal dan optik) dibandingkan bahan metal oksida lainnya seperti lebar *direct band gap* sebesar 3.32 eV (*bulk ZnO*) pada temperatur ruang, semikonduktor tipe-n (tanpa *doping*), besar *excitation binding energy* yang cukup tinggi (60 meV), *melting point* yang tinggi pada temperatur 1975⁰C (2248K), *optical transmittance* (>80%, $n = 2.008$) pada daerah cahaya tampak, konduktivitas termal pada temperatur ruang sebesar 37 W/mK dan tidak beracun [22]. Beberapa sifat-sifat diatas juga dapat dipengaruhi oleh faktor seperti *defect* (*vacancy* atau *interstitial*) dan *impurity* yang berasal dari atom *host* atau atom lain [22]. *Defect* atau *impurity* tersebut menjadi bahan penelitian tersendiri oleh beberapa peneliti hingga saat ini [3, 4, 9, 24-34], seperti pertanyaan tentang bagaimana bahan semikonduktor ZnO mempunyai sifat alami dengan pembawa muatan tipe-n dan timbulnya sinyal paramagnetik terhadap perlakuan penyinaran (UV atau elektron) ataupun dengan *annealing*. Berdasarkan data pengamatan secara garis besar tersebut, ZnO mempunyai aplikasi yang sangat luas seperti di dalam bidang elektronik (sensor, UV *source-detector*, LED, *laser diode*), kosmetik, *dye sensitized cells*, katalis, *coating*, *antibacterial agent*, *drug delivery*, tekstil, keramik dan cat, serta bahan ZnO dapat menjadi kandidat sebagai fluida kerja (*working fluid*) dalam bentuk nanofluida pada sistem penukar panas (*heat exchanger*).

Pada aplikasi sistem pendingin, *heat transfer* atau *heat exchanger*, fluida kerja merupakan hal penting bagi sebagian besar sektor industri, termasuk transportasi, suplai energi – produksi dan elektronik [35]. Sifat termal dan *rheology* dari fluida kerja menjadi faktor penting dalam mengembangkan efisiensi energi seperti pada sistem peralatan *heat transfer* [35]. Jenis zat berupa fluida (cair dan gas) mempunyai sifat konduktivitas termal yang kurang baik dibandingkan jenis zat berupa padatan. Zat padat biasanya memiliki konduktivitas termal yang lebih besar daripada zat fluida berkisar 1 – 3 kali lebih besar [35]. Namun di dalam penerapannya, zat padat cukup sulit menempati ruang-ruang sempit dibandingkan fluida karena sifatnya yang tidak mudah berubah. Sehingga dalam sistem tersebut, fluida dijadikan sebagai media penukar panas dan biasa disebut sebagai fluida kerja/pemanas/pendingin (*working/heating/cooling fluid*). Fluida kerja konvensional yang sering digunakan pada aplikasi tersebut antara lain

: air murni (*deionized/DI water*), oli dan ethylene glycol [36]. Di dalam perkembangannya, ide untuk meningkatkan konduktivitas termal fluida dengan menambahkan partikel padatan ke dalamnya bukan merupakan suatu hal yang baru [16]. Namun, partikel padatan berukuran mikro-milimeter yang disuspensikan ke dalam fluida seringkali menyebabkan masalah seperti penyumbatan dan pengikisan pada alat sistem *heat transfer* atau *exchanger* [16-17]. Sehingga dibutuhkan cara lain untuk meningkatkan konduktivitas termal dari fluida. Seorang peneliti bernama Choi [36] dari Argonne National Laboratory of USA telah mencoba membuat fluida dengan mensuspensikan nanopartikel ke dalamnya, dan Choi menamakannya sebagai nanofluida. Beberapa keuntungan dari nanofluida adalah sifat stabilitas yang lebih baik dibandingkan dengan fluida yang tersuspensi oleh partikel berukuran mikro-milimeter, selain itu juga memiliki sifat konduktivitas termal yang lebih tinggi dibandingkan fluida dasarnya [17]. Sampai saat ini, cukup banyak peneliti telah mencoba menggunakan bahan nanopartikel yang disuspensikan ke dalam fluida seperti dari golongan metal oksida yaitu Al_2O_3 , TiO_2 dan CuO [16-17, 37]. Namun, tidak cukup banyak peneliti yang mengeksplorasi sifat-sifat nanofluida dengan menggunakan nanopartikel ZnO [14-15] serta pengujian performanya pada sistem *heat transfer* seperti *heat pipe*.

Oleh karena itu, di dalam penelitian ini akan dilakukan studi terhadap bahan nanopartikel ZnO dengan memvariasikan temperatur pengeringan dan di sintesa dengan mempergunakan metode kopresipitasi. Metode sintesa yang dipilih dalam penelitian ini mempunyai beberapa keuntungan seperti biaya yang lebih rendah, temperatur reaksi sintesis yang tidak tinggi dan parameter sintesis yang cukup mudah diatur. Sampel nanopartikel yang diperoleh dari metode kopresipitasi tersebut akan disuspensikan ke dalam fluida untuk digunakan sebagai nanofluida pada pengujian *heat pipe*. Nanofluida dibuat dengan menggunakan metode *two-step process*. Fraksi massa digunakan untuk memvariasikan jumlah nanopartikel ZnO yang disuspensikan ke dalam fluida. Perubahan dari sifat struktur nanopartikel ZnO khususnya pengaruh *grain size* partikel terhadap sifat termal dan *rheology* sampel nanofluida ZnO dan uji performanya pada sistem *heat transfer* berupa *heat pipe* menjadi motivasi di

dalam penelitian ini. Untuk mengetahui komposisi serta sifat struktur dari sampel nanopartikel ZnO yang diperoleh maka dipergunakan metode spektroskopi *Energy Dispersive X-ray* (EDX) dan *X-Ray Diffraction* (XRD). Kemudian perubahan sifat fisika dan kimia terhadap pengaruh termal dilakukan studi DTA-TG (*Differential Thermal Analysis – Thermogravimetric*) pada sampel *precursor* nanopartikel ZnO. Sifat optik dari nanopartikel ZnO dipelajari dengan mempergunakan FT-IR (*Fourier Transform – Infra Red*) dan *Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-Visible*. Sedangkan dalam mempelajari pengaruh *defect* dan *impurity* (sifat elektronik) yang mungkin terdapat pada sampel nanopartikel ZnO maka dilakukan pengukuran *Electron Spin Resonance* (ESR). Lalu sampel nanofluida yang dibuat dengan metode *two-step process* dilakukan uji konduktivitas termal (*dissipation energy by heat line source method*) untuk mempelajari sifat termalnya. Sifat viskositas dari nanofluida dipelajari dengan menggunakan pipa kapiler. Kemudian nanofluida ini digunakan sebagai fluida kerja pada pengukuran distribusi temperatur dinding *heat pipe* untuk melihat uji performanya terhadap sifat *heat transfer*. Hasil dari seluruh pengukuran baik dari sampel nanopartikel dan nanofluida ZnO akan diperlihatkan dan dibahas pada Bab 4.

BAB 2

TINJAUAN LITERATUR NANOPARTIKEL – NANOFLUIDA ZnO

Seng oksida (ZnO) merupakan bahan semikonduktor golongan II-VI dan bukan materi yang asing di dalam studi penelitian teknologi hingga saat ini. Hal tersebut dapat dibuktikan dari banyaknya jumlah publikasi di jurnal ilmiah terhadap bahan ZnO sejak tahun sekitar 1935 [38]. Bahan semikonduktor ZnO telah banyak diketahui secara alami mempunyai sifat pembawa muatan elektron atau sering disebut sebagai semikonduktor tipe-*n*. Selain itu, karena sifat-sifatnya yang sangat berguna seperti *blocking agent* sinar ultraviolet, mobilitas elektron yang tinggi, energi gap yang lebar, energi *exciton* yang tinggi, banyaknya aplikasi yang digunakan di dalam bidang kimia serta aplikasinya pada *piezoelectricity* dan *luminescence* yang kuat pada temperatur tinggi, membuat bahan ZnO banyak memasuki dunia industri dan merupakan salah satu bahan dasar yang sangat penting di dalam masyarakat modern saat ini [22]. Beberapa penggunaannya juga dapat ditemukan pada cat, kosmetik, pembuatan plastik, elektronik, farmasi dan *high energy devices*. Tidak hanya dalam bentuk padatan atau serbuk partikel berukuran nano, dalam bentuk cairan seperti nanofluida ZnO juga menjadi perhatian di dalam penelitian dan industri baru-baru ini [7, 14, 39-40]. Aplikasinya digunakan pada *anti-bacterial agent* dengan *reactive oxygen species* dan pada *heat transfer* sebagai media pemindah panas di dalam *heat pipe* [1-2, 7, 14-20, 25, 35, 37, 39-42]. Performa dari nanofluida ZnO di dalam kedua aplikasi tersebut tergantung dari sifat-sifat nanopartikel yang digunakan. Beberapa sifat yang cukup penting diperhatikan yakni dari sifat struktur dan optik nanopartikel, serta sifat konduktivitas termal dan viskositas dari nanofluida ZnO. Begitu pula dengan sifat alaminya yang bertipe-*n*, hal ini masih menjadi isu perdebatan yang penting oleh para peneliti untuk mencari tahu bagaimana mekanisme yang terjadi dan pengaruhnya terhadap sifat dari nanopartikel ZnO tersebut.

Nanopartikel ZnO yang diperoleh dalam penelitian ini akan digunakan sebagai nanofluida pada *heat pipe*. Sehingga karakterisasi nanopartikel ZnO yang

diperoleh dari metode sintesa yang dipilih menjadi faktor yang penting untuk menunjang performa nanofluida pada *heat pipe*. Salah satu contoh dari penggunaan *heat pipe* di dalam kehidupan sehari-hari sering kita temui pada sistem pendingin prosesor komputer dan laptop. Pada bagian sistem pendingin prosesor tersebut terdapat beberapa pipa tembaga yang dibentuk mengikuti desain sistem pendingin. Pipa-pipa tembaga yang dapat dilihat itu disebut sebagai *heat pipe*. Oleh karena itu, dibawah ini akan dibahas beberapa metode sintesa dan karakterisasi nanopartikel ZnO serta performa dari nanofluida ZnO di dalam *heat pipe* yang akan menunjang penelitian ini.

Teknik sintesa untuk memperoleh bahan ZnO dengan kualitas dan kuantitas yang sangat baik telah banyak dikembangkan oleh para peneliti [3-5, 8, 11-12, 24, 27, 29, 43-45]. Hasil penelitian terhadap berbagai macam metode sintesa yang telah dilakukan bertujuan untuk dapat mengendalikan ukuran dan *morphology* partikel beserta terhadap perubahan sifat lainnya. Adapun beberapa teknik sintesa yang dilakukan untuk mendapatkan bahan ZnO berupa serbuk nanopartikel seperti *mechanical milling (solid-state reaction)*, kopresipitasi, *hydrothermal*, *laser ablation*, koloid, *electrochemical-thermal*, *gas phase*, dan *sol-gel*.

Metode *milling* merupakan metode yang telah digunakan oleh O.M. Lemine dkk. [43] untuk memperoleh partikel ZnO berukuran nano. Dari hasil penelitiannya pada tahun 2008, mereka mempelajari pengaruh lama waktu (0 – 5 jam) *milling* terhadap perubahan sifat struktur dari partikel ZnO. Perubahan sifat struktur tersebut dipelajari dengan mempergunakan karakterisasi XRD dan SEM. Bahan dasar serbuk ZnO diperoleh secara komersial memiliki ukuran partikel rata-rata sebesar 1 μm . Dengan mempergunakan metode *milling*, ukuran partikel pada orde mikron tersebut dapat direduksi hingga orde nano. Dengan bertambahnya lama waktu *milling* menyebabkan puncak-puncak difraksi semakin melebar dan intensitas relatifnya semakin berkurang. Hal tersebut menandai bahwa ukuran partikel yang terbentuk semakin mengecil dan biasanya diikuti dengan timbulnya *strain* [43]. Perubahan *grain size* rata-rata yang mereka peroleh dari pengukuran XRD sebesar 840 hingga 30 nm, berturut-turut. Selain itu, besar

prosentasi *strain* yang timbul semakin bertambah besar antara 0.06 – 0.46 % dengan berkurangnya *grain size*.

Metode yang sama juga telah dilakukan oleh S. Maja dkk. [46] pada hasil penelitian terhadap bahan ZnO di tahun 2011. Mereka memvariasikan lama waktu *milling* antara 0 – 300 menit pada mesin *milling vibromill* dan *planetary ball-mill*. Bahan dasar ZnO yang mereka peroleh secara komersial memiliki *grain size* rata-rata sebesar 190 nm. Perubahan sifat struktur dan optik dari sampel dipelajari dengan karakterisasi XRD dan *ellipsometric spectra*. Hasil pola difraksi menunjukkan perubahan *grain size* rata-rata dengan bertambahnya waktu (0 – 300 menit) *milling* sebesar 190 – 44 nm untuk *vibromill* dan 190 – 15 nm untuk *planetary ball-mill*. Selain itu, perubahan struktur juga memberikan efek terhadap perubahan sifat optik. Perubahan besar energi gap yang mereka peroleh dari karakterisasi optik sebesar 3.22 – 3.12 eV untuk *vibromill* dan 3.22 – 3.23 eV untuk *planetary ball-mill*. Pergeseran E_g ke nilai yang lebih kecil dari pada E_g bulk ZnO pada mesin *vibromill* disebabkan oleh *defect* berupa *oxygen vacancies* dan *Zn interstitials* [46]. Sedangkan pada mesin *planetary ball-mill*, pergeseran energi gap ke nilai yang lebih besar bukan hanya disebabkan jumlah *defect* yang lebih sedikit, melainkan kehadiran *impurity zirconia* (ZrO_2 , E_g antara 5.0 – 5.85 eV) pada sampel ZnO yang berasal dari penggunaan bola *milling*.

Teknik sintesa dengan mempergunakan metode *hydrothermal* juga banyak dipilih oleh beberapa peneliti [6, 9, 47-48]. Seperti yang digunakan oleh S.V. Manorama dkk. [47] untuk mendapatkan sampel nanopartikel ZnO pada hasil penelitian di tahun 2006. Mereka melakukan karakterisasi XRD-TEM untuk mengetahui sifat struktur dan karakterisasi optik UV-DRS untuk mengetahui energi gap nanopartikel ZnO yang dibuat dengan proses *hydrothermal*. Dua gram $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dilarutkan ke dalam 200 ml air distilasi bertingkat. Kemudian dicampurkan dengan larutan NH_4OH (25%) hingga pH larutan bernilai 7.5. Campuran tersebut diaduk selama 1 jam pada temperatur ruang setelah itu dipindahkan ke atas teflon untuk menguapkan larutan hasil reaksi pada temperatur $120^{\circ}C$ dengan variasi waktu antara 6 – 24 jam. Serbuk putih yang terbentuk dicuci beberapa kali dengan air distilasi bertingkat dan dikeringkan pada temperatur

80⁰C selama 12 jam. Hasil XRD menunjukkan sampel nanopartikel ZnO dengan struktur fase wurtzite. *Grain size* rata-rata berkisar antara 17 nm untuk seluruh sampel. Kemudian dari karakterisasi optik menunjukkan sampel memiliki energi gap sebesar 3.18 eV dan sedikit lebih kecil dari nilai E_g *bulk* ZnO. S.V. Manorama dkk. [47] berpendapat bahwa hal tersebut dapat terjadi karena proses aglomerasi pada sampel seperti yang tampak pada pengukuran TEM.

Metode sintesa yang sama juga digunakan oleh M.K. Jayaraj dkk. [6] pada tahun 2007. Mereka menggunakan $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.1 M) yang dilarutkan ke dalam 50 ml methanol. Lalu ditambahkan NaOH (0.2 – 0.5 M) sebanyak 25 ml di dalam larutan methanol ke dalam larutan sebelumnya. Kedua campuran tersebut diaduk hingga pH larutan mencapai 8 dan 11. Campuran tersebut kemudian dipindahkan ke atas teflon untuk dikeringkan pada temperatur antara 100 – 200⁰C selama 6 dan 12 jam. Serbuk putih yang dihasilkan dicuci dan dikeringkan pada temperatur 60⁰C. Sampel nanopartikel ZnO yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan pengukuran XRD, UV-DRS dan Photoluminescence (PL). Seluruh sampel menunjukkan struktur ZnO dengan fase wurtzite. *Grain size* rata-rata dari sampel (0.3 M, 6 jam) variasi temperatur antara 100 – 200⁰C sebesar 7 – 16 nm. Kenaikan *grain size* terhadap bertambahnya temperatur sintesa disebabkan karena perubahan *growth rate* antara bidang-bidang kristalografi yang berbeda. Kenaikan *grain size* rata-rata juga teramati dari sampel (200⁰C, 12 jam) variasi konsentrasi NaOH. Dari perhitungan scherer menunjukkan perubahan *grain size* rata-rata sebesar 12 – 24 nm dengan bertambahnya konsentrasi antara 0.2 – 0.5 M. Variasi konsentrasi NaOH secara tidak langsung berpengaruh terhadap rasio molar antara OH^-/Zn^{2+} , hal tersebut menjadi faktor yang mendominasi pembentukan nanopartikel ZnO. Dengan berkurangnya konsentrasi NaOH menyebabkan lebar puncak semakin meningkat dan *growth rate* kristal ZnO menjadi semakin rendah [6]. Karakteristik optik menunjukkan pergeseran nilai E_g ke arah yang lebih besar dibandingkan *bulk* ZnO. Besar nilai E_g untuk sampel dengan konsentrasi NaOH 0.3 M pada 100⁰C selama 6 jam adalah 3.42 eV. M.K. Jayaraj dkk. [6] berargumen bahwa pergeseran nilai E_g yang lebih besar disebabkan oleh ukuran partikel yang sangat kecil (skala nano). Sedangkan hasil PL menunjukkan *green emission* pada panjang

gelombang 545 nm. Hal ini terkait dengan adanya *oxygen vacancy* atau *Zn interstitial* yang berhubungan dengan *defect* pada sampel nanopartikel ZnO [6]. Dan eksitasi spektra pada panjang gelombang 362 nm juga teramati dari hasil PL yang merupakan karakteristik dari *band gap* nanopartikel ZnO serta mengkonfirmasi pergeseran nilai E_g ke arah yang lebih besar.

Sedangkan pada tahun 2008, peneliti bernama Y. Hu dkk. [9] juga membuat nanopartikel ZnO dengan cara yang sama. Mereka mencoba untuk memvariasikan jumlah H₂O (air) antara 1 – 5 ml ke dalam campuran larutan Zn(CH₃COO)₂ dengan 500 ml DEG (Diethylene glycol). Hasil campuran dipanaskan pada temperatur 160⁰C selama 1 jam. Serbuk putih yang dihasilkan kemudian dicuci dan dikeringkan pada temperatur 100⁰C selama 24 jam. Karakteristik struktur menunjukkan perubahan *grain size* antara 6 – 64 nm dengan bertambahnya volum air. Y. Hu dkk. [9] berpendapat bahwa perubahan konsentrasi air berpengaruh terhadap *growth rate* nanopartikel ZnO. Spesies Zn(OH)₂ akan lebih banyak terbentuk ketika konsentrasi air yang ditambahkan juga lebih banyak. Sehingga dengan bertambahnya spesies Zn(OH)₂ dapat meningkatkan *growth rate* pembentukan nanopartikel ZnO. Hasil pengukuran UV-Vis menunjukkan pergeseran nilai E_g dari 3.44 – 3.26 eV dengan bertambahnya jumlah air. Pergeseran nilai E_g ke arah yang lebih kecil disebabkan oleh bertambahnya *grain size (size effect)* [9]. Dan dari nilai E_g tersebut juga menunjukkan bahwa sampel ZnO yang diperoleh berada pada daerah skala nano. Berbicara mengenai *defect* yang hadir pada sampel ZnO, Y. Hu dkk. [9] telah mempelajarinya dengan menggunakan spektroskopi ESR. Hasilnya menunjukkan adanya sinyal paramagnetik pada nilai $g = 2.0043$ dan $g = 1.9589$. Posisi resonansi yang sangat intens pada nilai $g = 1.9596$ pada spektra ESR miliknya [9] terkait dengan *shallow donor* dan biasanya disebabkan oleh kehadiran *singly ionized oxygen vacancy (V_O⁺) defect* yang dirujuk dari hasil penelitian Kasai pada tahun 1963. Sedangkan pada sinyal resonansi yang sangat lemah pada nilai $g = 2.0043$, Y. Hu dkk. [9] berpendapat nilai g tersebut mendekati nilai g dari elektron bebas ($g = 2.0021$). Elektron bebas tersebut berasal dari ion superoksida (O₂⁻) yang terbentuk dari oksigen pada spesies OH atau C=O pada permukaan partikel ZnO [9]. Intensitas sinyal resonansi pada $g = 1.9596$ juga tampak meningkat dengan

bertambahnya volum air. Hal ini mengindikasikan bahwa konsentrasi V_O^+ juga meningkat dengan bertambahnya volum air dan juga *grain size* [9].

Teknik sintesa yang lain seperti *laser ablation* telah dilakukan oleh M.A. Gondal dkk. [5] untuk mendapatkan sampel nanopartikel ZnO di tahun 2009. Teknik ini membutuhkan *setup* eksperimen seperti sebuah laser Q-switched Nd-YAG yang dioperasikan pada panjang gelombang 355 nm. Kemudian pulsa energi laser yang digunakan berkisar antara 40 dan 130 mj per pulsa. Sinar laser difokuskan dengan menggunakan lensa yang memiliki *focal length* sebesar 250 mm agar mendapatkan intensitas yang cukup untuk proses *ablation*. Sinar laser tersebut difokuskan ke sebuah lembar seng (Zn) dengan tingkat kemurnian 99.99% di dalam sebuah *magnetic holder* yang berisi air distilasi sebanyak 10 ml. Lama waktu penyinaran selama 40 menit dan larutan berwarna putih mulai terbentuk. Endapan yang diperoleh dengan sentrifugasi kemudian dicuci kembali dan dikeringkan dengan variasi temperatur antara 200 – 600⁰C. Sampel nanopartikel ZnO yang didapat kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan XRD, UV-Vis dan spektroskopi IR. Pola difraksi sinar X menunjukkan nanopartikel ZnO memiliki fase struktur wurtzite dengan *grain size* rata-rata antara 5 – 19 nm dengan bertambahnya temperatur pengeringan. M.A. Gondal dkk. [5] berpendapat bahwa meningkatnya *grain size* akibat penambahan temperatur pengeringan disebabkan oleh proses aglomerasi yang biasa terjadi pada temperatur tinggi dan beberapa efek termal seperti Ostwald ripening. Selain itu, parameter kisi yang telah dihitung dari spektrum XRD menunjukkan adanya peningkatan dengan bertambahnya temperatur pengeringan. Perubahan parameter kisi sebesar $a = b = 3.253 - 3.282$ dan $c = 5.233 - 5.258$, berturut-turut dengan bertambahnya temperatur pengeringan. Hasil pengukuran UV menampakkan pergeseran puncak absorpsi ke arah panjang gelombang yang lebih besar dari 348 nm hingga 373 nm dengan bertambahnya temperatur pengeringan. Perubahan puncak absorpsi tersebut secara tidak langsung berhubungan dengan perubahan energi gap ke arah yang lebih kecil. Perubahan energi gap ini dapat dipahami karena ketergantungan *electronic structure* terhadap ukuran nanokristal khususnya pada *ultra-fine size* seperti *quantum dots* [5]. Pengukuran absorpsi IR dilakukan untuk mempelajari pembentukan nanokristal ZnO dan mengidentifikasi suatu

spesies yang teradsorpsi ke permukaan nanopartikel. Seluruh sampel menunjukkan absorpsi IR yang kuat pada bilangan gelombang antara 430 – 495 cm^{-1} . Absorpsi IR tersebut diketahui sebagai vibrasi *stretching* dari Zn-O [5]. Pergeseran puncak absorpsi IR (464 – 457.7 cm^{-1}) tersebut ke arah bilangan gelombang yang lebih rendah dapat teramati dengan bertambahnya temperatur pengeringan. Pada daerah absorpsi IR antara 3410 – 3465 cm^{-1} diketahui sebagai vibrasi oleh spesies grup –OH dan mengindikasikan eksistensi air yang berada pada permukaan nanokristal. Sedangkan pada daerah 1500 – 1650 cm^{-1} dan sekitar 2370 cm^{-1} merupakan mode vibrasi *stretching* C=O yang berada pada permukaan nanopartikel yang berasal dari atmosfer CO₂ [5].

Pada tahun 1998, B. Yu dkk. [29] mempelajari *electron spin resonance* dari sampel ZnO *microcrystallite* yang dibuatnya dengan metode koloid. Mereka menggunakan surfaktan Aerosol OT atau AOT (sodium di-2-ethyl-hexyl-sulphosuccinate) di dalam larutan toluene yang telah dicampurkan dengan larutan Zn²⁺ untuk mencegah proses aglomerasi pembentukan ZnO. Kemudian campuran tersebut dipanaskan hingga seluruh cairan menguap dan menghasilkan serbuk ZnO berwarna putih. Lalu serbuk ZnO tersebut dipanaskan dengan variasi temperatur antara 200 – 800⁰C. *Grain size* rata-rata yang diperoleh dengan persamaan Scherer untuk sampel *as-prepared* dan yang dipanaskan sebesar 4 – 90 nm, secara berturut-turut. Dari hasil pengukuran ESR diperoleh sinyal paramagnetik dengan nilai $g = 2.019 \pm 0.0003$. B. Yu dkk. [29] berpendapat bahwa sinyal paramagnetik tersebut mungkin disebabkan oleh ion O²⁻ *vacancy* yang terdapat pada permukaan partikel ZnO. Dengan bertambahnya temperatur pengeringan menyebabkan intensitas sinyal paramagnetik tersebut semakin berkurang. Dari kasus tersebut, B. Yu dkk. [29] berargumen bahwa dengan meningkatnya *microcrystallite size* menyebabkan reduksi pada *interface* area dan *surface effect*. Sehingga pada sampel dengan temperatur pengeringan hingga di atas 800⁰C akan menghasilkan sampel ZnO berupa *bulk* material dan tidak ada sinyal ESR yang dapat teramati. Hal ini mengindikasikan *surface modification* dapat mereduksi jumlah *surface vacancies* dan *defects* serta mengurangi resonansi sinyal paramagnetik.

Kemudian metode koloid ini juga digunakan oleh A.K. Singh [7] di dalam penelitiannya terhadap nanopartikel ZnO di tahun 2010. Peneliti ini menggunakan *capping agent* berupa TEA (Triethanolamine) untuk mencegah proses aglomerasi dari pembentukan partikel ZnO. Sebanyak 0.2 M $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan ke dalam 20 ml DMSO (Dimethylsulphoxide). Selanjutnya, 1.2 M larutan KOH dalam 10 ml ethanol dituangkan ke dalam larutan $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan ditambahkan dengan 0.12 ml TEA lalu diaduk. Endapan yang diperoleh dicuci dan dikeringkan pada temperatur ruang. Hasil pengukuran XRD menunjukkan struktur dengan fase ZnO hexagonal wurtzite dan *grain size* rata-rata sebesar 15.4 nm. Sedangkan dari hasil pengukuran optik UV-Vis diperoleh puncak absorpsi pada panjang gelombang 360 nm (*blue shifted*) yang lebih kecil dibandingkan puncak absorpsi untuk *bulk* ZnO yaitu pada panjang gelombang 375 nm (3.3 eV). Metode koloid juga digunakan oleh peneliti-peneliti lain yang bernama P.E. Strizhak dkk. [8] dan E. Hosono dkk. [12] dalam meneliti sampel nanopartikel ZnO.

Teknik sintesa dengan menggunakan metode *two-step hybrid electrochemical-thermal* merupakan cara lain untuk memperoleh bahan ZnO dalam jumlah yang besar. Teknik ini digunakan oleh K.G. Chandrappa dkk. [45] pada tahun 2010 dengan menggunakan prinsip dasar elektrolisis. Lempengan seng dengan tingkat kemurnian 99.99% dan berdimensi $5 \times 6 \times 0.8 \text{ cm}^3$ digunakan sebagai elektroda pada kedua kutub listrik. Kemudian kedua lempengan seng tersebut dimasukkan ke dalam larutan NaHCO_3 dengan variasi konsentrasi antara 30 – 120 mmol. Proses elektrolisis dilakukan selama satu jam dengan variasi rapat arus listrik antara $0.05 - 1.5 \text{ A/dm}^2$. Partikel yang terbentuk dipisahkan dari larutan kemudian dikeringkan pada variasi temperatur antara 60°C hingga 600°C selama 1 jam. Hasil pengukuran XRD untuk sampel *as-prepared* menampilkan dua buah fase yang berasal dari seng hidroksida dan seng karbonat. Sedangkan sampel yang dikeringkan pada temperatur 300°C selama 1 jam untuk variasi rapat arus antara 0.5, 1 dan 1.5 A/dm^2 menunjukkan satu fase yaitu ZnO hexagonal wurtzite, dengan *grain size* rata-rata antara 18, 32 dan 42, secara berturut-turut. *Trend* yang sama juga ditunjukkan untuk konsentrasi NaHCO_3 yang lain dan dengan variasi rapat arus yang berbeda-beda. Selanjutnya, sampel yang diperoleh dari larutan NaHCO_3 dengan konsentrasi 30 mmol pada rapat arus 1 A/dm^2 dan

dengan variasi temperatur pengeringan antara 60 – 600⁰C selama 1 jam juga menampakkan kenaikan *grain size*. Pertambahan *grain size* yang terbentuk antara 22 – 75 nm dengan bertambahnya temperatur pengeringan. Karakterisasi optik dari series sampel ini juga telah dilakukan dengan mempergunakan absorpsi UV-Vis. Dengan bertambahnya temperatur pengeringan, puncak absorpsi menunjukkan pergeseran ke arah panjang gelombang yang lebih besar (ke arah nilai E_g yang lebih kecil) dari 367 nm hingga 388 nm. K.G. Chandrappa dkk. [45] berpendapat bahwa perubahan puncak absorpsi tersebut berhubungan dengan perubahan *grain size* nanopartikel ZnO seperti yang dihitung dari lebar puncak difraksi sinar X sebelumnya. Dari hasil pengukuran absorpsi IR terhadap sampel dengan konsentrasi NaHCO₃ 30 mmol, rapat arus 1 A/dm² dan temperatur pengeringan 300⁰C dengan variasi lama waktu pengeringan antara 0 – 4 jam menunjukkan adanya beberapa mode vibrasi spesies grup. Pada puncak absorpsi IR di daerah bilangan gelombang antara 3200 – 3600 cm⁻¹ menunjukkan mode vibrasi *stretching* dari *intermolecular hydrogen bonding* (O-H) antara molekul air pada permukaan partikel dan jumlah grup hidroksil yang cukup tinggi. Puncak absorpsi pada 1511 cm⁻¹ merupakan mode vibrasi *bending* dari Zn(OH)₂ dan antara 700 – 1100 cm⁻¹ berasal dari vibrasi kisi CO₃²⁻ [45]. Dengan bertambahnya lama waktu pengeringan, puncak absorpsi dari spesies grup hidroksil karbonat semakin menghilang dan karakteristik puncak absorpsi dari ZnO pada 420 dan 486 cm⁻¹ semakin meningkat. Hal ini mengindikasikan bahwa pembentukan dari ikatan ZnO juga semakin meningkat.

Nanopartikel ZnO juga dapat diperoleh dengan menggunakan metode *sol-gel* seperti yang dilakukan oleh A. Hernandez dkk. [49] di tahun 2007. Di dalam penelitiannya dimana campuran logam oksida antara ZnO dengan Fe₂O₃ akan digunakan sebagai bahan fotokatalisis. Sehingga beberapa karakterisasi seperti sifat struktur dan optik juga menjadi parameter penting di dalam aplikasi yang akan mereka gunakan. Dua kali sintesis antara ZnO dan Fe₂O₃ dilakukan dengan cara yang sama yakni sejumlah 0.09 mol Zn(Ac)₂.2H₂O dan 1 wt.% FeCl₃.6H₂O dilarutkan di dalam 200 ml air distilasi. Kemudian campuran tersebut ditambahkan dengan larutan NH₄OH hingga mencapai pH 7 dan 9. Temperatur reaksi terjadi pada temperatur ruangan sampai campuran tersebut membentuk gel,

lalu dilakukan proses *aging* selama 24 jam di dalam oven dengan temperatur 80°C . Sampel *as-prepared* yang diperoleh kemudian dikeringkan pada temperatur 350°C selama 3 jam. Mereka juga membuat nanopartikel ZnO pada pH 9 yang akan dijadikan sebagai sampel pembanding. Hasil pengukuran EDX menunjukkan besar atomik persen rata-rata dari atom Fe sebesar 0.46 untuk pH 7 dan 0.98 untuk pH 9, dari kedua data tersebut besar *impurity* kurang dari 1%. Sifat struktur yang diperoleh dari hasil XRD untuk pH 7 dan 9 menampakkan fasa struktur hexagonal wurtzite. Tidak ada fasa struktur yang ditimbulkan oleh Fe_2O_3 , karena metode difraksi serbuk sinar X tidak dapat mendeteksi fase kristal dari *impurity* dengan prosentasi campuran yang lebih rendah dari 5% [49]. Sampel yang diperoleh pada pH 9 menampakkan lebar puncak difraksi yang lebih sempit dibandingkan dengan pH 7. Hal ini mengindikasikan bahwa *grain size* dari sampel dengan pH 9 lebih besar dari pada dengan pH 7 seperti yang didukung dari pengukuran SEM (pH 9 > 100 nm dan pH 7 \leq 100 nm). Karakterisasi optik UV-Vis menunjukkan perubahan energi gap dari sampel dengan pH 7, 9 dan terhadap sampel ZnO murni yang telah dibuat dengan metode yang sama pada pH 9. Besar energi gap yang diperoleh bernilai 3.07, 2.84 dan 2.66 untuk sampel ZnO murni, ZnO- Fe_2O_3 pH 7 dan pH 9, berturut-turut. Tampak ketergantungan nilai E_g terhadap perubahan *grain size* dari masing-masing sampel. Ditambah dengan pengaruh dari *impurity* berupa Fe_2O_3 seperti yang didukung oleh hasil EDX [49]. Pengukuran absorpsi IR dilakukan untuk mempelajari pengaruh spesies grup hidroksil pada katalisis. Dimana pada sampel *as-prepared* dapat diamati puncak absorpsi yang sangat lebar pada bilangan gelombang 3200 cm^{-1} . Puncak absorpsi ini di indikasi sebagai mode vibrasi *stretching* dari spesies grup hidroksil berupa molekul air pada partikel. Puncak yang tampak pada 1593 dan 1430 cm^{-1} terkait dengan vibrasi simetrik *stretching* dari C=O dan C-O yang berasal dari grup pengotor acetate. Pada 1025 cm^{-1} merupakan mode vibrasi *rocking* dari grup CH_3 , sedangkan pada 1400 dan 1342 cm^{-1} terkait dengan vibrasi simetrik dan asimetrik *bending* grup C-H. Pada sampel yang mendapatkan proses pengeringan menampakkan intensitas absorpsi dari ikatan OH semakin menghilang dan bergeser ke arah energi yang lebih besar yakni pada 3490 cm^{-1} , hal ini mengindikasikan bahwa grup hidroksil yang tersisa terikat pada *oxide network* [49]. Dan puncak absorpsi pada daerah

energi yang rendah dihasilkan dari mode vibrasi *stretching* ikatan Zn-O dan Fe-O (650 dan 470 cm^{-1}) [49].

Peneliti lain bernama M.A. Garcia dkk. [44] pada hasil penelitiannya di tahun yang sama juga menggunakan metode sol-gel untuk mendapatkan sampel nanopartikel ZnO murni dengan variasi *capping agent*. Dimana variasi *capping agent* yang mereka lakukan bertujuan untuk mempelajari perubahan sifat magnetik yang terjadi pada sampel nanopartikel ZnO murni.

Metode kopresipitasi merupakan metode yang sangat umum dan telah banyak dipakai hingga saat ini [4, 10, 50-53]. Peneliti bernama P.K. Sharma dkk. [4] pada tahun 2009 membuat nanopartikel ZnO dengan menggunakan metode ini. Mereka mempelajari pengaruh pH terhadap sifat-sifat nanopartikel ZnO yang terbentuk. Untuk sintesa nanopartikel ZnO, $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KOH, methanol dan ethanol digunakan sebagai *precursor*. Sejumlah seng acetate dilarutkan ke dalam 100 ml methanol dan diaduk selama 2 jam pada temperatur ruang. Kemudian sebanyak 140 mmol KOH dilarutkan ke dalam 100 ml methanol dan di aduk selama 2 jam pada temperatur 50°C . Lalu kedua larutan tersebut dicampur dan diaduk selama 2 jam dengan temperatur 50°C . Hasil campuran dibagi menjadi tiga bagian dimana pH masing-masing campuran telah diatur nilainya antara 8, 10 dan 12. Endapan yang diperoleh dari proses sentrifugasi dicuci kembali dengan ethanol dan air. Lalu dikeringkan di dalam oven dengan temperatur 50°C selama 24 jam. Adapun beberapa karakterisasi yang dilakukan untuk mengetahui sifat-sifat nanopartikel ZnO yang terbentuk antara lain: XRD, UV-Vis, FT-IR, ESR dan PL. Hasil pengukuran XRD menampakkan fase dengan struktur hexagonal wurtzite untuk seluruh variasi pH. Dengan *grain size* rata-rata sebesar 3, 15 dan 40 nm, berturut-turut. Studi absorpsi optik dilakukan untuk mengetahui perubahan energi gap dari sampel nanopartikel ZnO. Energi gap (E_g) dapat diperkirakan dengan cara mengasumsikan *direct transition* antara pita konduksi dan pita valensi. Dari pengamatan optik diperoleh nilai energi gap bergeser ke arah nilai yang lebih besar (*blue shifted*) dengan berkurangnya nilai pH yaitu 3.56 eV untuk pH = 12, 3.82 eV untuk pH = 10 dan 4.07 eV untuk pH = 8. Hal ini terkait dengan berkurangnya *grain size* partikel yang terbentuk terhadap menurunnya nilai pH

[4]. Begitu pula dengan kehadiran *defect* yang ada pada sampel nanopartikel ZnO terhadap variasi pH. Spektrum IR menunjukkan puncak absorpsi pada 620 dan 816 cm^{-1} yang berhubungan dengan mode vibrasi *stretching* dari Zn-O-Zn. Puncak absorpsi lain yang teramati pada daerah di sekitar 1470 dan 3310 cm^{-1} disebabkan spesies dari grup -OH pada permukaan nanopartikel ZnO. Dengan bertambahnya nilai pH, pelebaran mode vibrasi tersebut semakin meningkat, hal ini mengindikasikan penyebaran grup -OH yang berada pada permukaan partikel. Dimana peningkatan *surface defect* dari proses sintesa ZnO juga dapat teramati dengan bertambahnya nilai pH. Pendapat ini didukung dari hasil pengukuran ESR, dimana timbul dua sinyal paramagnetik dengan nilai $g = 2.001$ dan $g = 1.95$ untuk pH = 10 dan 12, $g = 2.0$ dan $g = 1.96$ untuk pH 8. Mereka berpendapat bahwa sinyal resonansi yang sangat intens pada $g = 1.95$ mendekati shallow donor dan biasanya terkait dengan kehadiran *singly ionized oxygen vacancies* (V_{O}^+). Sedangkan sinyal yang cukup lemah pada $g = 2.001$ sangat dekat dengan nilai $g = 2.0023$ untuk elektron bebas. Dimana elektron bebas ini berasal dari ion superoksida O_2^- yang terbentuk dari spesies grup -OH atau C=O pada permukaan partikel. Sinyal pada $g = 1.95$ semakin intens dengan bertambahnya nilai pH dan meningkatnya grain size dari nanopartikel ZnO yang terbentuk. Hal ini mengindikasikan bahwa jumlah *defect* V_{O}^+ juga meningkat dengan bertambahnya nilai pH.

Dari pembahasan di atas, beberapa teknik yang telah dilakukan oleh para peneliti menghasilkan sifat struktur, optik dan *defect* yang berbeda-beda pada bahan nanopartikel ZnO. Terutama pada *defect* yang timbul dari beberapa studi hasil penelitian ESR dan PL pada bahan ZnO. Beberapa peneliti juga ada yang berpendapat bahwa *defect* tersebut berhubungan dengan kehadiran atom hidrogen di dalam bahan semikonduktor ZnO. Kehadiran *impurity* atom hidrogen di dalam proses sintesa suatu material khususnya bahan semikonduktor sangat sulit dielakkan. Contoh dari hasil studi penelitian spektroskopi inframerah pada bahan semikonduktor amorphus karbon silikon (a-SiC:H), GaAs dan GaN menunjukkan adanya atom hidrogen yang berikatan pada atom karbon membentuk spesies grup seperti C-H atau O-H [54-56]. Berdasarkan hasil perhitungan studi teori dari peneliti bernama Van de Walle [30] di tahun 2000, keberadaan atom hidrogen

pada kisi kristal ZnO dapat stabil dalam beberapa bentuk ikatan dan posisi tertentu terhadap kisi kristal hexagonal wurtzite. Begitu pula dengan model *impurity* atom hidrogen yang berada pada kisi kristal ZnO yang telah diteliti oleh E.V. Lavrov [57] dari hasil perhitungan dan eksperimen pada tahun 2003. Penelitian secara teori terhadap keberadaan atom hidrogen di dalam ZnO juga telah diteliti oleh beberapa peneliti lain seperti M.H. Du dkk. [58], S.Z. Karazhanov dkk. [59], M.G. Wardle dkk. [60] dan S.B. Zhang dkk. [61]. Selain itu, dari pembahasan di atas juga pengukuran absorpsi IR untuk mendeteksi kehadiran atom hidrogen di dalam nanopartikel ZnO menjadi hal yang cukup penting untuk dipelajari. Sedangkan untuk mempelajari timbulnya *defect* kristal dapat menggunakan studi resonansi magnetik seperti ESR.

Nanofluida ZnO merupakan tahap lain dari kelanjutan penelitian terhadap bahan ZnO. Pada tahap ini, nanofluida ZnO dapat diaplikasikan pada suatu sistem *heat transfer* sebagai media pemindah panas. Sehingga baik dari sifat-sifat nanopartikel yang digunakan, karakterisasi dari nanofluidanya sendiri juga menentukan performa pada sistem tersebut. Karakterisasi nanofluida seperti konduktivitas termal dan viskositas cukup dibutuhkan dalam aplikasi *heat transfer*. Beberapa peneliti seperti W. Yu dkk. [14] telah meneliti nanofluida ZnO dengan fluida dasar ethylene glycol (EG) pada tahun 2009. Nanopartikel ZnO yang diperoleh secara komersial memiliki diameter rata-rata 10 – 20 nm. Beberapa sampel nanofluida dibuatnya dengan menggunakan fraksi volum antara 0.002 – 0.05. Nanopartikel ZnO kemudian dimasukkan ke dalam fluida EG lalu di aduk, agar nanopartikel dapat tersuspensi secara merata dan stabil di dalam fluida, proses sonifikasi (40 kHz, 150 W) sangat dibutuhkan dengan lama waktu sonifikasi selama 3 jam. Pengukuran konduktivitas termal telah dilakukan dengan menggunakan metode *hot-wire*. Kenaikan konduktivitas termal naik secara non-linier dengan bertambahnya fraksi volum dari nanopartikel ZnO. Besar kenaikan konduktivitas termal pada fraksi volum 3% (0.03) sebesar 17.5%, dimana hasil ini lebih besar dibandingkan dengan kenaikan dari nanofluida ZnO yang menggunakan nanopartikel berukuran 30 dan 60 nm dari hasil peneliti lain yang dirujuk oleh W. Yu dkk. [14] di dalam publikasi jurnal ilmiahnya. Mereka berpendapat bahwa kenaikan yang lebih besar ini disebabkan oleh

ketergantungan ukuran partikel yang disuspensikan. Sedangkan sifat viskositas dari fluida berhubungan dengan *molecular momentum transport*. Pada umumnya, sifat viskositas dari nanofluid meningkat secara abnormal diluar prediksi dari model klasik untuk viskositas [14]. W. Yu dkk. [14] berpendapat bahwa nanofluida ZnO dengan fraksi volum yang lebih tinggi menunjukkan kelakuan reologi yang berbeda dengan fraksi volum yang lebih rendah berdasarkan dari hasil pengukuran viskositasnya.

Pengukuran konduktivitas termal dari nanofluida ZnO dengan menggunakan fluida dasar air murni telah dilakukan oleh V.S. Raykar dkk. [15] pada tahun 2010. Mereka memperoleh nanopartikel ZnO dengan menggunakan metode sintesis koloid dan menggunakan *capping agent* berupa TEA. Ukuran partikel ZnO yang diperoleh berkisar antara 100 – 150 nm. Variasi fraksi massa yang dilakukan untuk membuat nanofluida sebesar 0.075 – 0.5%. Lama waktu sonifikasi pada proses pembuatan nanofluida selama 1 jam dengan penambahan surfaktan berupa acac (acetylacetone – $C_5H_8O_2$) agar nanofluida yang terbentuk menjadi lebih stabil. Pengukuran konduktivitas termal relatif (terhadap fluida dasar air) pada temperatur ruang dari seluruh sampel nanofluida sebesar 0.9918, 0.9893 dan 1.024, berturut-turut. Pada fraksi massa 0.075% dan 0.25% menunjukkan nilai relatif yang lebih rendah, V.S. Raykar dkk. [15] berpendapat kalau hal tersebut dipengaruhi oleh surfaktan dari acac yang memiliki *thermal effusivity* yang rendah. Selain itu, variasi data yang diperoleh dari perubahan temperatur pengukuran dapat disebabkan oleh ketidakpastian pengukuran.

Pengukuran konduktivitas termal dan viskositas nanofluida ZnO juga telah dilakukan oleh beberapa peneliti seperti M. Moosavi dkk. [62] pada tahun 2010 dan M. Kole dkk. [39-40] pada tahun 2012. Sedikitnya informasi data mengenai sifat termal dan reologi dari nanofluida ZnO menjadi perhatian oleh para peneliti baru-baru ini. Ditambah dengan lebih sedikitnya informasi penggunaan nanofluida ZnO pada sistem *heat transfer* seperti *heat pipe*. Namun, ada sebagian peneliti yang telah mencoba performa nanofluida ZnO pada *heat pipe* seperti peneliti bernama N. Putra dkk. [37] pada tahun 2012. Mereka menggunakan nanofluida ZnO-EG pada sebuah *heat pipe* dengan jenis *wick screen-mesh*. Adapun besar

reduksi temperatur pada bagian evaporator *heat pipe* sebesar 70.45°C dengan besar *heat load* 30 Watt. Reduksi temperatur tersebut dapat terlihat jelas jika dibandingkan dengan menggunakan fluida dasar berupa ethylene glycol sebesar 86.31°C pada *heat load* yang sama. Sedangkan resistansi termal yang terhitung dari pengukuran distribusi temperatur dinding *heat pipe* sebesar 1.82°C/W untuk *heat load* 10 Watt, 1.67°C/W untuk *heat load* 20 Watt dan 1.55°C/W untuk *heat load* 30 Watt.

Dari pembahasan literatur di atas dapat dilihat beberapa perubahan sifat-sifat nanopartikel ZnO yang dipengaruhi oleh proses sintesa dan kondisi yang dipilih. Di dalam penelitian ini, metode sintesa yang dilakukan untuk mendapatkan sampel nanopartikel ZnO menggunakan teknik kopresipitasi. Dan dilakukan variasi temperatur pengeringan untuk melihat pengaruh konsentrasi atom hidrogen di dalam sampel serta hubungannya dengan *defect* yang mungkin timbul. Setelah mengetahui sifat-sifat nanopartikel ZnO yang diperoleh dengan metode kopresipitasi, beberapa sampel akan dipilih berdasarkan pengaruh sifat struktur dan optik nanopartikel ZnO untuk dijadikan sebagai nanofluida pada *heat pipe*. Sifat termal dan viskositas dari nanofluida tersebut akan dikarakterisasi untuk melihat pengaruhnya terhadap perbedaan sifat struktur dan optik dari nanopartikel ZnO yang dipilih. Hasil penelitian ini diharapkan dapat menambah data informasi tentang sifat termal dan reologi dari nanofluida ZnO. Ditambah dengan informasi dari performa nanofluida ZnO pada sistem *heat transfer* berupa *heat pipe*.

BAB 3

EKSPERIMEN

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh atom hidrogen terhadap sifat struktur dan optik nanopartikel ZnO yang disintesa dengan mempergunakan metode kopresipitasi serta sifat termal dan *rheology* nanofluida ZnO. Variasi konsentrasi hidrogen pada ZnO nanopartikel dilakukan dengan memvariasi temperatur pengeringan sampel dalam proses sintesa. Pengukuran *X-ray diffraction* (XRD), absorpsi inframerah dan *electron spin resonance* (ESR) dipergunakan untuk mengetahui struktur kristal, parameter kisi (*lattice parameters*), ukuran butir (*grain size*), ikatan atom hidrogen dengan atom lain dan *defect* atau *vacancies*. Disamping itu dilakukan pengukuran EDX untuk mengetahui lebih lanjut mengenai kandungan unsur Zn dan O dalam nanopartikel yang terbentuk, sedangkan pengukuran DTA-TGA dimanfaatkan untuk mengetahui pengaruh temperatur terhadap pelepasan atau *out diffusion* dari atom hidrogen. Sifat optik nanopartikel seperti koefisien absorpsi dan energi gap optik diketahui melalui pengukuran UV-Vis. Sedangkan variasi konsentrasi hidrogen dipelajari dengan pengukuran FTIR, melalui ikatan hidrogen dengan atom oksigen.

Selanjutnya hasil sintesa nanopartikel ZnO digunakan sebagai material terdispersi dalam fluida untuk membuat nanofluida ZnO. Sifat konduktivitas termal serta *rheology* dari nanofluida ZnO akan diuji dan dilihat perubahannya akibat dari pengaruh struktur nanopartikel ZnO khususnya pengaruh dari *grain size* nanopartikel.

Sifat termal dan *rheology* nanofluida ZnO diketahui melalui pengukuran konduktivitas panas, viskositas dan distribusi temperatur serta resistensi termal pada dinding *heat pipe*. Nanofluida ZnO yang diteliti diperoleh melalui proses pembuatan dua langkah (*two-step process*). Dalam proses dua langkah ini, nanofluida dihasilkan melalui dispersi nanopartikel ZnO yang telah diketahui baik

sifat struktur maupun optiknya ke dalam fluida dasar (*base fluid*) nya. Dalam penelitian ini ethylene glycol dipergunakan sebagai fluida dasar.

3.1 Proses sintesa nanopartikel dan nanofluida ZnO

3.1.1 Sintesa nanopartikel ZnO

Nanopartikel ZnO dihasilkan melalui proses kimia basah kopresipitasi. Dalam proses pembuatan nanopartikel ini, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan NaOH dipergunakan sebagai reagen dan basa penetralisir. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ yang diperoleh dari Sigma-Aldrich tidak memerlukan proses pemurnian lebih lanjut karena sudah memiliki standard pro-analysis.

Proses sintesa nanopartikel ZnO dapat dijelaskan sebagai berikut: sejumlah $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dimasukkan ke dalam gelas beaker yang berisi aquades sebanyak 250 ml (larutan A). Kemudian larutan basa (larutan B) dibuat dengan cara memasukkan sejumlah NaOH ke dalam gelas beaker yang berisi aquades sebanyak 500 ml dengan derajat keasaman (pH) larutan sebesar 13. Larutan B di aduk dan dipanaskan di udara terbuka dengan menggunakan pengaduk magnetik hingga temperatur larutan mencapai 80°C . Masing-masing larutan tidak berwarna walaupun telah di aduk dan dipanaskan. Kedua larutan tersebut kemudian direaksikan dengan cara menuangkan larutan B kedalam larutan A secara perlahan-lahan sehingga larutan campuran berwarna putih susu. Kemudian untuk mendapatkan larutan yang homogen, larutan campuran tersebut diaduk selama 30 menit dengan kecepatan konstan. Hasil akhir campuran kemudian diukur derajat keasamannya. Larutan campuran ini kemudian didinginkan pada temperatur ruang dan didiamkan selama 46 jam sampai endapan turun ke dasar. Endapan ini kemudian dipisahkan dari larutan garamnya dengan mempergunakan centrifuge dan kemudian dicuci dengan aquades dan etanol. Sebelum proses pengeringan hasil endapan yang telah dicuci kemudian dimasukkan terlebih dahulu ke dalam tabung reaksi untuk menjalani proses aging selama 24 jam. Variasi temperatur pengeringan yang dilakukan antara $100 - 600^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Sebagian sampel

yang dikeringkan pada temperatur 100⁰C kemudian di anneal pada temperatur mencapai 800⁰C selama 6 jam untuk meminimalisir kemungkinan adanya air.

3.1.2 Sintesa nanofluida ZnO

Nanopartikel ZnO yang diperoleh dari hasil sintesa kopresipitasi di atas kemudian dipergunakan dalam pembuatan nanofluida ZnO. Fluida dasar yang digunakan adalah Ethylene Glycol (EG) dan memiliki massa jenis sebesar 1.11 Kg/L. Variasi konsentrasi nanopartikel yang didispersikan ke dalam fluida dasar menggunakan kalkulasi massa fraksi.

Sejumlah (0.025%, 0.05%, 0.075%, 0.1%, dan 0.5%) nanopartikel ZnO dituangkan ke dalam 100 ml larutan EG. Kemudian campuran disonifikasi dengan menggunakan *ultrasonic processor* ChromTech selama 2 jam dengan mode *continues pulse* dan intensitas amplitudo frekuensi 100%. Proses sonifikasi dalam pembuatan nanofluida berguna untuk menguraikan dan mengurangi aglomerasi nanopartikel dalam fluida dasar serta membuat campuran nanopartikel dengan fluida dasar menjadi lebih stabil. Setelah disonifikasi sampel nanofluida ZnO didinginkan ke dalam *Thermostatic Circulating Bath* (TCB) tipe HUBER CC1 pada temperatur 25⁰C selama 30 menit agar nanofluida mempunyai temperatur seragam.

3.2 Karakterisasi nanopartikel dan nanofluida ZnO

3.2.1 Karakterisasi nanopartikel ZnO

Diffraksi sinar X (XRD) merupakan metode yang dapat digunakan untuk mempelajari struktur dan parameter kisi kristal. Struktur nanopartikel ZnO diketahui dengan menggunakan X-Ray Diffractometry Philips PW 1710. Sumber radiasi yang digunakan untuk karakterisasi ini menggunakan berkas CuK yang memiliki panjang gelombang = 1.5406 Å dan beroperasi pada tegangan 40 kV dengan arus 20 mA. Spektrum XRD direkam dari 10⁰ sampai 80⁰ dengan *scan step size* sebesar 0.02⁰. *Grain size* dapat diperoleh dari spektrum XRD dengan menggunakan persamaan scherrer:

$$B \cos \theta = 0.9 \lambda / d \quad (1)$$

dengan B , θ , λ , dan d secara berurutan adalah FWHM (Full Width at Half Maximum), sudut Bragg's, panjang gelombang X-ray, dan *grain size* partikel [7, 63]. Koreksi pelebaran instrumentasi puncak Bragg's yaitu nilai B telah dikurangi dengan *error background* dari silikon (standarisasi material) sebesar 0.14° dengan persamaan berikut: $B^2 = B_m^2 - B_s^2$ dengan B , B_m , dan B_s adalah true FWHM, FWHM terukur, dan FWHM *error background* silikon. Sedangkan harga *strain* diperoleh dengan persamaan berikut:

$$= B / \tan \theta \quad (2)$$

dengan B adalah FWHM dan θ adalah sudut Bragg's [63].

Untuk mengetahui energi gap nanopartikel ZnO maka dilakukan pengukuran reflektansi dengan menggunakan UV-Vis spektrofotometer SHIMADZU UV-2450 pada jangkauan panjang gelombang 200 – 800 nm. Sampel dipadatkan pada sampel *holder* dan diukur dengan menggunakan referensi $BaSO_4$ sebagai baseline spektrum. Spektrum reflektansi digunakan untuk menghitung energi gap dengan mempergunakan fungsi Kubelka-Munk seperti berikut:

$$F(R) = (1-R)^2/2R \quad (3)$$

dengan R adalah magnitudo reflektansi. Energi gap nanopartikel ZnO dapat diperoleh dengan membuat kurva $F^2(R)$ vs energi foton dalam satuan eV (*electron volt*). Daerah linier pada kurva di ekstrapolasi memotong sumbu axis energi ($F^2(R) = 0$) untuk mendapatkan *direct bandgap energy* [64].

Keberadaan hidrogen pada nanopartikel ZnO dapat dipelajari dengan memanfaatkan pengukuran inframerah melalui vibrasi ikatan hidrogen pada atom-atom di dalam matrik ZnO. Pengukuran spektroskopi inframerah menggunakan IR spektrofotometer SHIMADZU IR Prestige-21 pada jangkauan bilangan gelombang 400 – 4000 cm^{-1} . Pengukuran dilakukan pada temperatur ruang dan kristal KBr digunakan sebagai matriks (perbandingan massa antara sampel dengan KBr adalah 1:100). Luas daerah kurva absorpsi yang terjadi akibat penyerapan gelombang elektromagnetik IR oleh suatu molekul dengan mode vibrasi dapat

dihitung dengan persamaan $I = \alpha(\omega)d\omega$. Luas daerah kurva absorpsi pada mode vibrasi tertentu menunjukkan besarnya kontribusi dari molekul tersebut.

Analisis termal DTA-TGA (*Differential Thermal Analysis - Thermogravimetry Analysis*) pada penelitian ini menggunakan SHIMADZU TA-60. Alumina digunakan sebagai *crucible* dan material referensi. Pengukuran dioperasikan pada atmosfer argon dan jangkauan temperatur antara temperatur ruang hingga temperatur 800⁰C.

Untuk mengetahui komposisi unsur Zn dan O yang terkandung dalam sampel nanopartikel ZnO maka dilakukan pengukuran EDX (*Energy Dispersive X-ray Analysis*). Pengukuran EDX dalam penelitian ini menggunakan tipe LEO 420.

Defect atau *vacancies* pada nanopartikel ZnO dipelajari dengan menggunakan metode spektroskopi EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) atau juga biasa dikenal dengan nama *electron spin resonance* (ESR). EPR yang digunakan untuk mempelajari mengenai *defect* atau *vacancies* serta korelasinya dengan hidrogen dalam penelitian ini memiliki tipe JEOL JES-RE1X. Frekuensi resonansi yang digunakan untuk pengukuran EPR pada frekuensi 9.3 GHz. Pengukuran dilakukan pada temperatur ruang dengan jangkauan kuat medan magnet sampai dengan 600 mT. Nilai g untuk sinyal yang terbaca dari spektrum EPR dapat dihitung dengan menggunakan persamaan EPR yaitu:

$$g = h / \mu_B H \quad (4)$$

dengan g, h, μ_B , dan H adalah nilai g, konstanta Planck, frekuensi resonansi, magnetik Bohr dan posisi garis sinyal [65]. Luas area dibawah kurva sinyal spektrum EPR memberikan informasi mengenai jumlah spin elektron tak berpasangan.

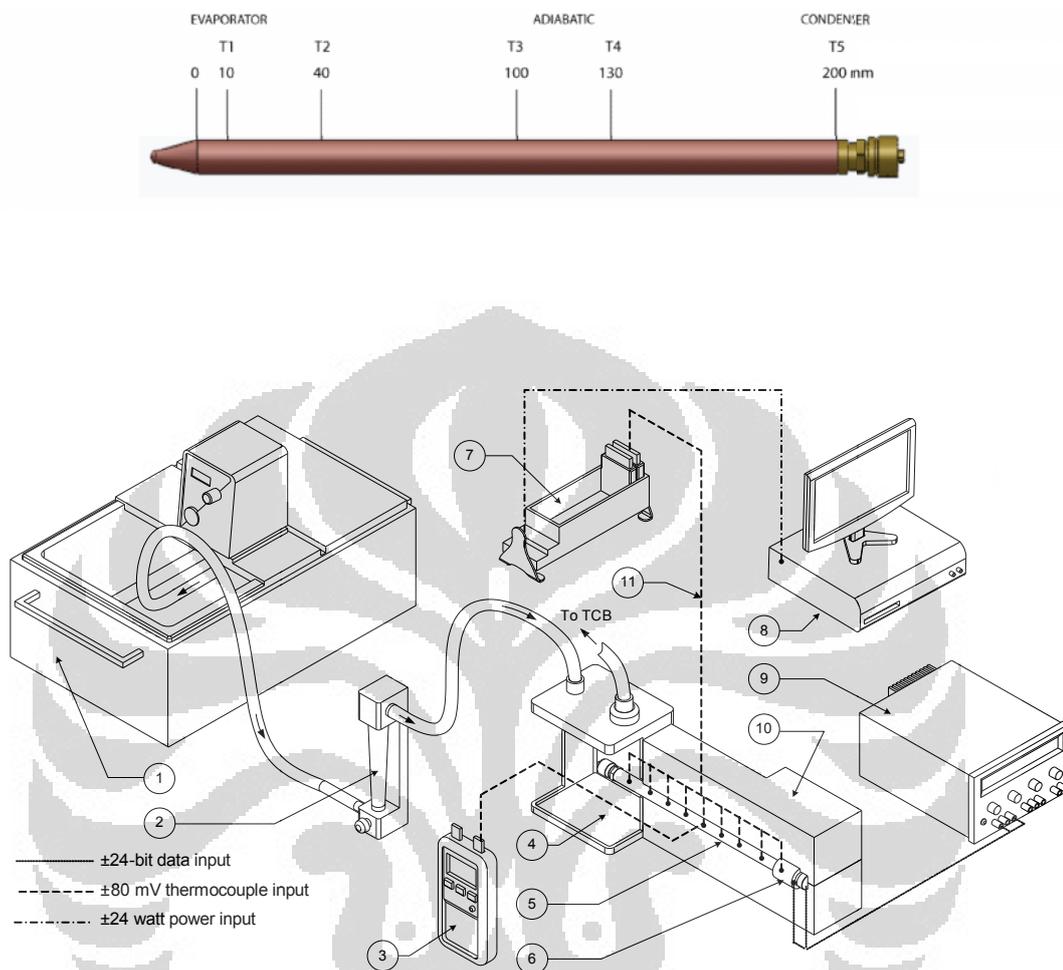
3.2.2 Karakterisasi nanofluida ZnO

Konduktivitas panas nanofluida ZnO diukur dengan KD2 Pro Thermal Conductivity dari DECAGON [96]. Prinsip kerja KD2 mirip dengan metode *hot wire* yaitu menghitung disipasi energi dari sebuah *line heat source* [66]. Setiap

pengukuran membutuhkan waktu sekitar 90 detik, 30 detik pertama menunggu temperatur stabil, selanjutnya pemanasan selama 20 detik, kemudian menentukan laju pendinginan hingga selesai selama 30 detik, dan menampilkan nilai konduktivitas panas dengan akurasi 5%. Pengukuran konduktivitas panas dilakukan untuk mempelajari sifat perpindahan panas dari nanofluida ZnO dengan bertambahnya konsentrasi fraksi massa. Nanofluida dituang ke dalam tabung reaksi *pyrex* dengan diameter 2 cm dan diletakkan ke dalam TCB pada temperatur konstan 25°C.

Viskometer Cannon-Fenske fabrikasi dari Petrotest digunakan untuk mengukur viskositas nanofluida ZnO. Viskometer dengan pipa kapiler tipe 100 memiliki jangkauan pengukuran viskositas kinematik antara 3 – 15 mm²/s dan konstanta viskometer rata-rata 0.015 mm²/s² [67]. Pengukuran dilakukan pada temperatur ruang. Air digunakan untuk mengkalibrasi alat dan mencari konstanta viskometer pada temperatur ruang.

Nanofluida ZnO kemudian dipergunakan dalam penelitian transfer panas pada *heat pipe*. *Heat pipe* terbuat dari tembaga yang dilengkapi oleh *screen mesh-wick* yang terbuat dari *stainless steel*. Dimensi *heat pipe* yang digunakan memiliki panjang 200 mm, tebal 0.85 mm dan diameter luar 8 mm. Elemen pemanas pada bagian evaporasi *heat pipe* dioperasikan dengan daya 15W dan 20W yang di suplai dari DC *power supply* digital (BK Precision 9123A). Termokopel tipe K digunakan untuk mengukur temperatur di lima posisi pada *heat pipe*. Temperatur yang terukur oleh masing-masing termokopel digunakan untuk mempelajari distribusi panas pada *heat pipe*. Posisi-posisi termokopel diletakkan pada posisi, antara lain: 10 mm, 40 mm, 100 mm, 130 mm dan 200 mm dari salah satu ujung *heat pipe*. Untuk mencegah kebocoran panas dan pengaruh temperatur lingkungan pada pengukuran *heat pipe* maka dipergunakan isolator panas yang terbuat dari bahan *polyurethane*. Set up eksperimen yang dipergunakan dalam pengukuran *heat pipe* dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Set up eksperimen *heat pipe*.

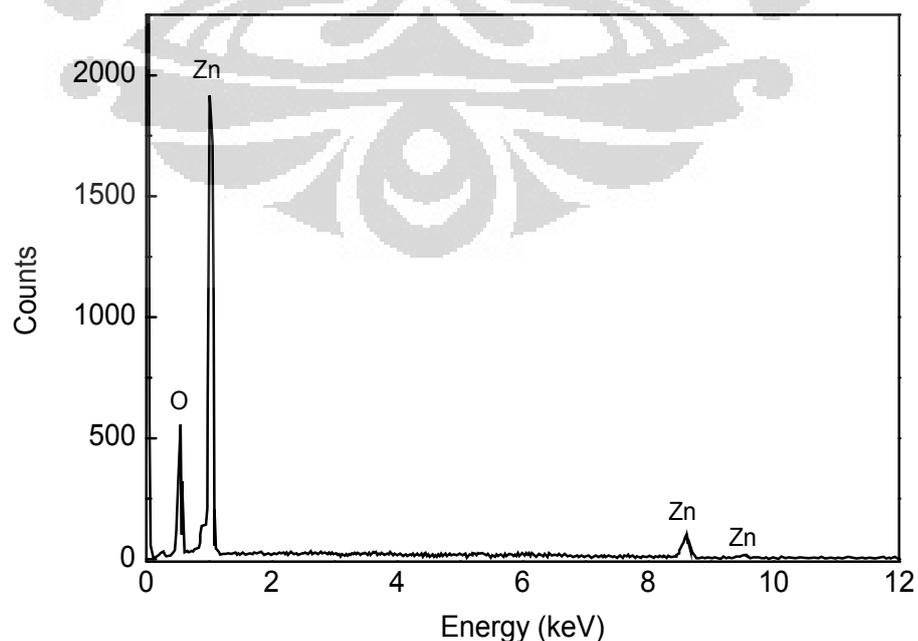
- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| 1. TCB | 7. DAQ system |
| 2. Flow meter | 8. CPU |
| 3. Termometer digital | 9. DC Power supply |
| 4. <i>Water reservoir</i> | 10. <i>Polyurethane</i> |
| 5. <i>Heat pipe</i> | 11. Termokopel |
| 6. Pemanas elektrik | |

BAB 4

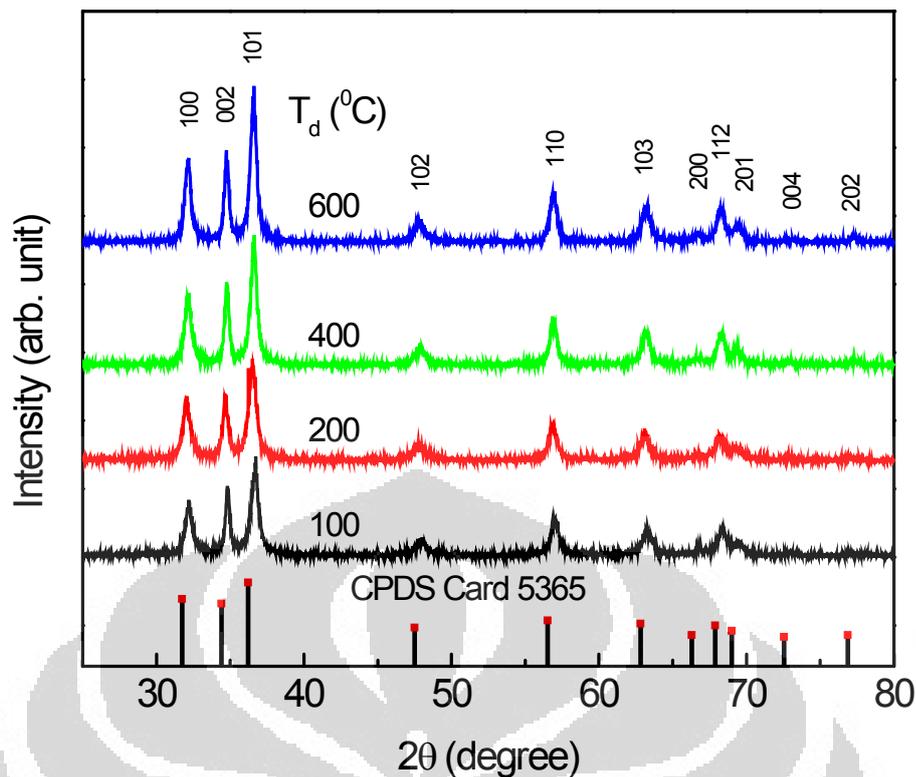
HASIL DAN DISKUSI

4.1 Nanopartikel ZnO

Untuk mengetahui komposisi unsur-unsur yang terkandung pada sampel yang telah disintesa maka dilakukan pengambilan data EDX. Spektrum EDX sampel nanopartikel ZnO yang dikeringkan pada temperatur 100°C dapat dilihat pada Gambar 2. Pola spektrum EDX menunjukkan sinyal dari unsur Seng (Zn) pada 1.01, 8.7 dan 9.5 keV serta sinyal Oksigen (O) pada 0.6 keV. Sinyal yang dapat teramati dari kurva EDX hanya berasal dari unsur Seng (Zn) dan Oksigen (O) (Gambar 2). Sinyal yang sama juga diperoleh J.B. Cui dkk. [68] dalam penelitiannya membuat ZnO *nanowire arrays* dengan metode *two-step hydrothermal process*. Selain itu, J.B. Cui dkk. [69] juga membuat Co-doped ZnO *nanowire arrays* dengan metode *electrochemical process*, sinyal dari unsur Zn dan O yang sama ditunjukkan dari hasil penelitiannya. Beralih ke hasil spektrum EDX pada penelitian ini dapat disimpulkan bahwa sampel nanopartikel yang telah disintesa dengan mempergunakan metode kopresipitasi adalah ZnO dan kecil kemungkinan adanya unsur pengotor yang berasal dari reagen.



Gambar 2. Spektrum EDX dari sampel *as-grown* nanopartikel ZnO (temperatur 100°C).

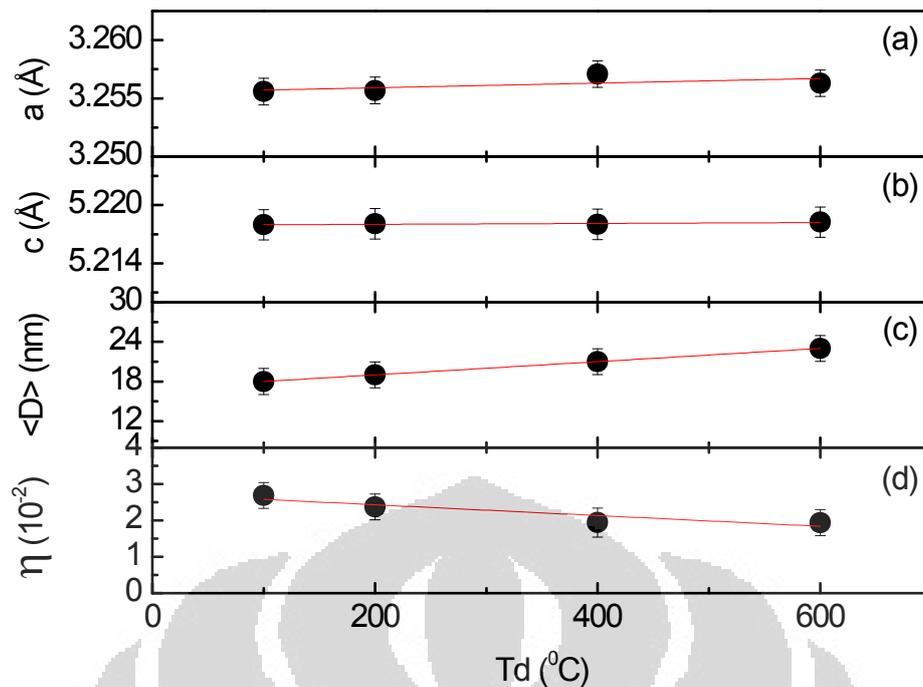


Gambar 3. Spektrum XRD seluruh nanopartikel ZnO variasi temperatur pengeringan.

Pola difraksi sinar X dari sampel nanopartikel ZnO yang diperoleh dengan metode kopresipitasi ditunjukkan pada Gambar 3. Hasil pola difraksi yang terjadi pada pengukuran XRD terhadap material kristal merupakan dasar dari prinsip hukum Bragg's dengan persamaan: $n\lambda = 2d \sin \theta$, dimana n adalah bilangan bulat, λ adalah panjang gelombang dari radiasi berkas Cu K α , d adalah jarak antar bidang atom kristal dan θ adalah sudut difraksi. Melebarnya puncak-puncak difraksi menunjukkan deviasi dari sifat struktur kristal ideal (*perfect crystal*). Terdapat dua hal informasi yang dapat dipelajari dari analisis lebar puncak difraksi yaitu *grain size* dan *lattice strain*. *Grain size* adalah suatu luas daerah susunan atom yang tersusun secara teratur dan menghasilkan pola difraksi koheren. *Grain size* partikel secara umum tidak sama dengan *particle size* karena adanya aglomerasi (*aggregates*) [70]. Biasanya *particle size* diukur dengan menggunakan Brunauer Emmett Teller (BET), eksperimen *light (laser) scattering*, analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Tunneling Electron Microscopy* (TEM). Sedangkan *lattice strain* adalah ukuran dari distribusi konstanta kisi (*lattice constant*) yang timbul akibat ketidak-sempurnaan kristal (*crystal imperfection*), seperti dislokasi kisi (*lattice dislocation*). Hal lain yang

menyebabkan *strain* adalah *grain boundary triple junction*, *contact* atau *sinter stresses*, *stacking faults*, *coherency stresses* dan lain-lain [71]. Dalam penelitian nanopartikel ZnO, timbulnya *strain* sering disebutkan sebagai *defect crystal* yang disebabkan oleh beberapa faktor seperti *oxygen vacancies* dan *interstitial site* oleh atom Seng atau Hidrogen. Terjadinya *defect crystal* pada nanopartikel ZnO tersebut tidak dapat dielakkan dan bisa disebabkan dari berbagai proses metode sintesa yang dipilih. *Grain size* dan *lattice strain* mempengaruhi puncak Bragg (difraksi) seperti ukuran lebar puncak, intensitas puncak dan pergeseran posisi sudut difraksi 2θ . Dari Gambar 3 dapat dilihat secara kualitatif adanya penyempitan lebar puncak, bertambahnya intensitas puncak dan pergeseran posisi sudut akibat dari bertambahnya temperatur pengeringan pada saat proses pengeringan sampel. Sempitnya lebar puncak dan tingginya intensitas puncak dari sampel dengan temperatur yang lebih tinggi menunjukkan bertambahnya *grain size*.

Seluruh pola difraksi hasil pengukuran XRD dari sampel nanopartikel ZnO menampilkan beberapa puncak yang dapat dikenali sebagai fase ZnO hexagonal wurtzite dengan space group $P6_3mc$. Puncak-puncak difraksi XRD yang ditunjukkan oleh Gambar 3 sesuai dengan referensi data kartu CPDS 5365 [72] dan tidak terdapat puncak tambahan yang terlihat selain fase ZnO hexagonal wurtzite seperti fase Zn, $Zn(OH)_2$, atau fase ZnO lainnya. Pola difraksi pada Gambar 3 menampilkan 9 titik puncak yang dapat teramati dengan jelas. Puncak-puncak tersebut berada disekitar posisi sudut $2\theta = 32.12^\circ, 34.48^\circ, 36.6^\circ, 47.76^\circ, 56.84^\circ, 63.02^\circ, 66.95^\circ, 68.23^\circ, 69.24^\circ$ yang merupakan pola difraksi oleh bidang (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) dan (201). Nanopartikel ZnO yang telah disintesa oleh M.K. Jayaraj dkk. [6] dan S.V. Manorama dkk. [47] dengan mempergunakan metode *hydrothermal process* juga menunjukkan pola difraksi sinar X yang sama seperti pada Gambar 3. Pola spektrum XRD yang sama juga dihasilkan dengan mempergunakan beberapa metode sintesa seperti *mechanical milling* oleh O.M. Lemine dkk. [43] dan S. Maja dkk. [46], metode sol-gel oleh M.A. Garcia dkk. [44] dan metode kopresipitasi oleh P.K. Sharma dkk. [4] dan R. Saleh dkk. [50] untuk mendapatkan sampel nanopartikel ZnO.



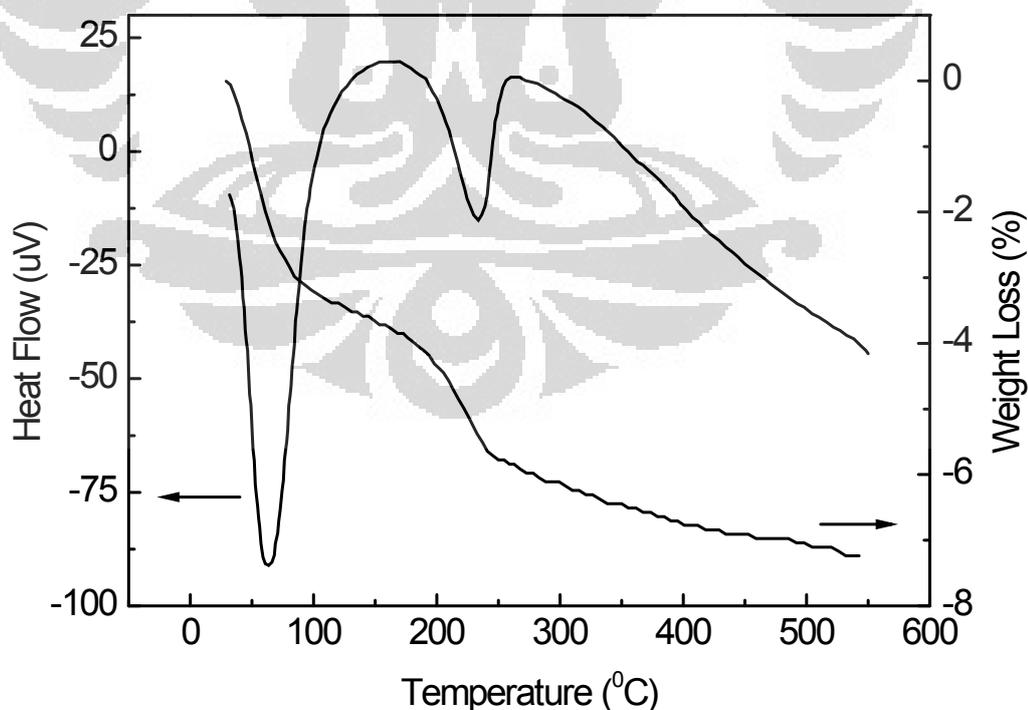
Gambar 4. Perubahan *lattice parameter*, *grain size* dan *strain* nanopartikel ZnO variasi temperatur pengeringan.

Perubahan struktur kristal yang terjadi pada nanopartikel ZnO dapat di analisa dengan melakukan proses *refinement*. Proses *refinement* ini dibantu dengan menggunakan perangkat lunak *Material Analysis Using Diffraction* (MAUD) yang dikembangkan oleh *Athesina Studiorum University* [73]. Perangkat lunak ini menggunakan metode analisis *Rietveld* untuk menghitung dan mendapatkan konstanta parameter kisi (*lattice parameter*) dari struktur kristal ZnO hexagonal wurtzite. Perubahan parameter kisi a dan c terhadap temperatur pengeringan ditunjukkan pada Gambar 4a dan 4b. Konstanta kisi yang diperoleh untuk sampel yang dikeringkan dengan temperatur 100°C memiliki nilai $a = b = 3.255 \text{ \AA}$ dan $c = 5.218 \text{ \AA}$. Nilai konstanta kisi yang diperoleh untuk semua variasi memiliki nilai yang sedikit lebih besar dari *bulk* ZnO dimana parameter kisi untuk *bulk* ZnO memiliki nilai konstanta $a = b = 3.2495 \text{ \AA}$ dan $c = 5.2069 \text{ \AA}$ [74]. *Trend* konstanta kisi yang naik akibat pengaruh temperatur pengeringan juga ditunjukkan oleh M.A. Gondal dkk. [5] dengan mempergunakan metode sintesa *laser ablation* pada jurnal ilmiah yang telah dipublikasikannya. Sedangkan peneliti bernama M. Driess dkk. [3] mendapatkan *trend* konstanta kisi c yang menurun akibat pengaruh temperatur dengan mempergunakan metode sintesis

solid-state dalam atmosfer oksigen. Nilai konstanta kisi c yang mereka hitung mengalami penurunan dari 5.207 Å hingga 5.201 Å. M. Driess dkk. [3] berpendapat bahwa variasi dari parameter kisi tersebut dapat dipahami dengan mempertimbangkan pertambahan panjang pada arah [001] antara *closely packed atom layers* dengan tipe struktur hexagonal wurtzite (contohnya disebabkan konsentrasi yang tinggi akibat dislokasi kisi), sehingga dikompensasi dengan penyusutan jarak interatomik pada *atom layers* yang tegak lurus terhadap arah perpanjangannya. Terlihat dari Gambar 4a dan 4b bahwa konstanta kisi a dan c tidak mengalami perubahan yang signifikan terhadap variasi temperatur pengeringan.

Tampak dari Gambar 3 pengaruh variasi temperatur pengeringan terhadap perubahan *grain size* nanopartikel ZnO. Dengan bertambahnya temperatur pengeringan menyebabkan intensitas puncak-puncak difraksi semakin tinggi sehingga tingkat kristalisasi pun semakin meningkat. Lebar puncak-puncak difraksi juga mengalami penyempitan dengan bertambahnya temperatur pengeringan. Hal ini mungkin disebabkan oleh perubahan laju pertumbuhan antara bidang-bidang kristal pada arah yang berbeda seperti pendapat yang dikemukakan oleh M.K. Jayaraj dkk. [6]. Sedangkan M.A. Gondal dkk. [5] berpendapat bahwa penyempitan lebar puncak dengan kenaikan temperatur pengeringan disebabkan karena re-kristalisasi partikel ZnO karena adanya tambahan energi termal. Perubahan lebar pada puncak-puncak difraksi merupakan efek dari perubahan *grain size* partikel. Gambar 4c menunjukkan ketergantungan *grain size* terhadap perubahan temperatur pengeringan pada saat proses sintesa nanopartikel ZnO. *Grain size* $\langle D \rangle$ pada Gambar 4c di hitung dengan persamaan 1 dan menggunakan lebar puncak Bragg's (FWHM) dari bidang refleksi (101). *Grain size* rata-rata yang diperoleh berkisar antara 18 – 23 nm dengan temperatur pengeringan antara 100 – 600°C. Meningkatnya *grain size* partikel akibat temperatur pengeringan mungkin disebabkan proses aglomerasi yang sering terjadi pada temperatur tinggi dan beberapa efek seperti Ostwald ripening dimana formasi partikel yang berukuran lebih besar akan lebih banyak terbentuk dilihat dari segi energinya dibandingkan formasi partikel yang lebih kecil [5, 75].

Perubahan posisi puncak-puncak difraksi oleh bidang kristal ZnO hexagonal wurtzite (Gambar 3) menunjukkan adanya efek dari *strain* dengan bertambahnya temperatur pengeringan. Persamaan 2 di dalam bab 3 digunakan untuk memperoleh harga *strain*. Pergeseran ke arah posisi sudut yang lebih rendah menunjukkan harga *strain* yang semakin kecil seperti yang terlihat pada Gambar 4d. Menurunnya harga *strain* tersebut juga dapat dilihat dari nilai yang tertulis pada Tabel 3. Seperti yang telah dijelaskan di atas bahwa *strain* merupakan salah satu informasi penting yang dapat diperoleh dari analisis pergeseran puncak dan *peak broadening* (pelebaran puncak) difraksi sinar X akibat dislokasi kisi [63]. Pendapat lain tentang *strain* mungkin disebabkan karena terjadinya relaksasi posisi-posisi atom pada matrik kristal ZnO akibat pengaruh termal seperti yang dikemukakan diatas oleh M.A. Gondal dkk. [5]. Sedangkan M. Driess [3] mengungkapkan bahwa timbulnya *strain* dan deviasi parameter kisi kristal dari harga *single-crystal* pada dasarnya mencerminkan ketidak-sempurnaan (*imperfections*) pada struktur kristal, dimana hal tersebut merupakan kriteria



Gambar 5. Kurva DTA dan TGA nanopartikel ZnO dengan temperatur pengeringan 100°C.

penting untuk mempelajari *defect* seperti *oxygen vacancies* atau *heteroatoms impurities* yang terjadi pada kisi ZnO.

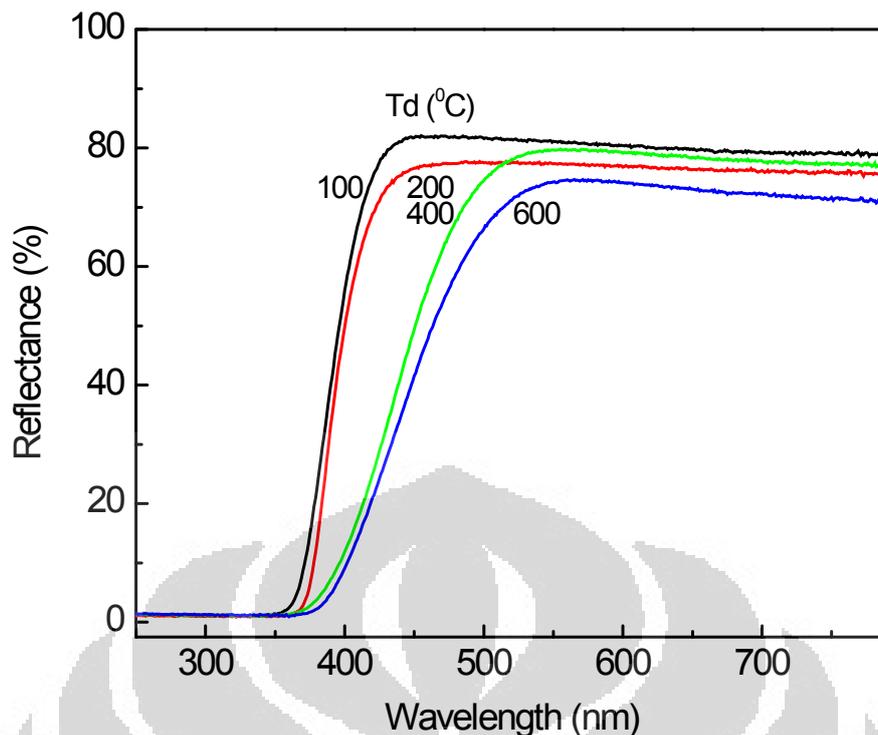
Karakterisasi termal dengan mempergunakan *Differential Thermal Analysis* (DTA) dan *Thermogravimetric Analyser* (TG) dapat memberikan informasi mengenai perubahan kimia atau fisika dari sampel akibat perlakuan termal. Adapun perubahan yang terjadi seperti proses kristalisasi, perubahan fase, adsorpsi, evaporasi, oksidasi, absorpsi atau dekomposisi pada material. Dari beberapa fenomena perubahan tersebut dapat dideteksi dengan adanya peristiwa penyerapan (endotermik) atau pelepasan (eksotermik) energi panas dari pengukuran DTA. Sedangkan perubahan lainnya seperti perubahan jumlah atau prosentasi massa dapat diukur dengan mempergunakan *Thermogravimetric Analyser*. Selain itu secara bersamaan, DTA dan TG juga dapat digunakan sebagai media untuk identifikasi suatu spesies molekul yang terbentuk atau terdekomposisi akibat panas.

Kurva DTA-TG untuk sampel dengan temperatur pengeringan 100⁰C ditunjukkan oleh Gambar 5. Kurva DTA memperlihatkan adanya dua proses endotermik sedangkan kurva TG memperlihatkan terjadinya dua tahap transisi massa. Proses endotermik pertama berada pada jangkauan temperatur dibawah 100⁰C. Proses ini mungkin diakibatkan oleh lepasnya molekul air yang terdapat pada daerah permukaan partikel ZnO [45, 76]. Sedangkan Z. Wang dkk. [77] mendapatkan proses endotermik yang sama dan juga disebabkan oleh *desorption* dari *adsorbed water* pada daerah temperatur dibawah 125⁰C untuk nanopartikel ZnO yang dibuatnya dengan metode kopresipitasi. Untuk besar prosentasi massa yang berkurang dari sampel pada penelitian ini berkisar 3.2 wt.%. Kemudian pada proses endotermik kedua besar prosentasi massa yang berkurang berkisar 2.6 wt.%. Proses ini terjadi pada daerah jangkauan temperatur antara 100 – 220⁰C. Berkurangnya prosentasi massa pada proses ini mungkin disebabkan oleh proses difusi keluar dari spesies grup hidroksida (OH) atau atom hidrogen yang terperangkap atau terikat di dalam matrik ZnO [3, 45, 76-77]. Prosentasi massa sampel pada kurva TGA terus berkurang perlahan-lahan hingga daerah jangkauan temperatur diatas 220⁰C. Oleh karena total prosentasi massa yang hilang dari

sampel kurang dari 8 wt.% maka dapat diasumsikan mayoritas kandungan sampel adalah ZnO yang terbentuk dari hasil proses sintesa. Secara keseluruhan dari puncak-puncak atau transisi yang teramati pada kurva DTA-TG mempunyai korelasi dengan bertambahnya *grain size* partikel, namun tidak berkaitan dengan adanya perubahan fase seperti yang ditunjukkan oleh pola difraksi sinar X (Gambar 3). Pengukuran DTA-TG juga dilakukan oleh S.V. Manorama dkk. [47] untuk melihat kemungkinan adanya perubahan kimia atau fisika yang terjadi pada sampel as-sintesis nanopartikel ZnO yang telah dibuatnya dengan metode *hydrothermal*. Tetapi, pengukuran DTA-TG yang dilakukannya tidak banyak menampakkan perubahan kimia dan fisika. Sebagian besar energi panas yang diberikan terhadap sampel digunakan untuk meningkatkan proses kristalisasi nanopartikel ZnO miliknya [47].

C.P. Rezende dkk. [76] juga mendapatkan dua proses endotermik dan dua tahap transisi massa yang sama untuk kedua sampelnya seperti dalam penelitian ini pada daerah jangkauan temperatur antara temperatur ruang sampai 300⁰C. Mereka membuat nanopartikel ZnO dengan metode kopresipitasi tetapi terdapat cara yang berbeda untuk mendapatkan sampel atau serbuk nanopartikel tersebut. Yakni pada saat mendapatkan *precipitate* nanopartikel ZnO, mereka membaginya menjadi dua bagian. Bagian pertama dengan teknik pengeringan biasa yang sama seperti dalam penelitian ini tetapi dengan parameter yang berbeda yaitu dikeringkan dengan cara memasukkan *precipitate* ke dalam oven pada temperatur 110⁰C selama 48 jam. Sedangkan bagian kedua dengan teknik *freezing drying* yaitu dengan mendispersikan *precipitate* ke dalam nitrogen cair pada keadaan vakum dengan tekanan mencapai 0.7 Pa.

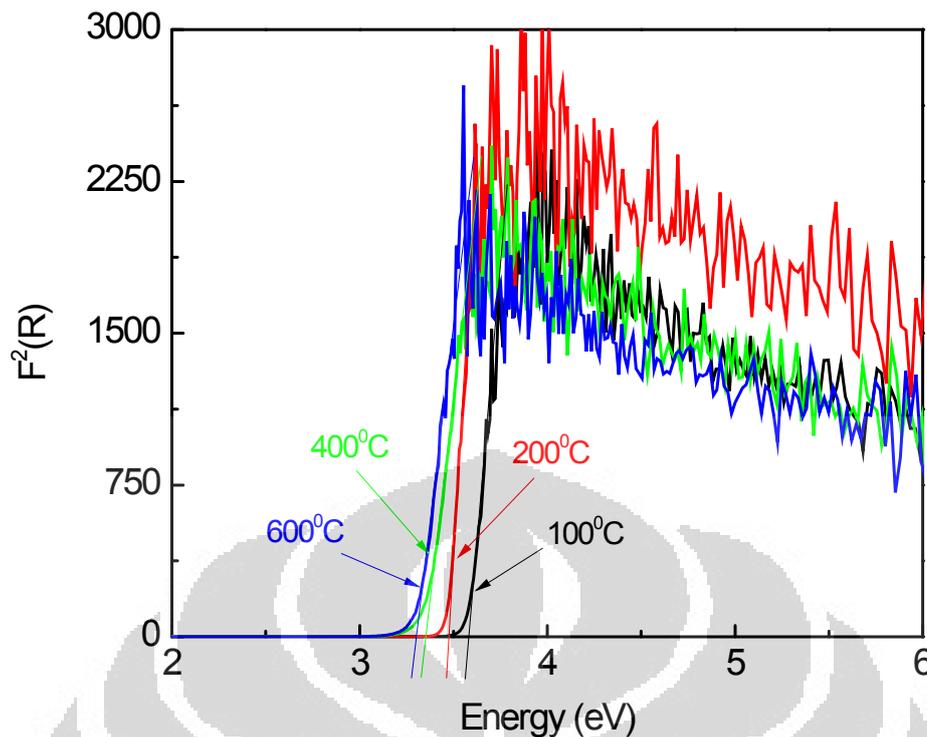
Namun, diatas temperatur 300⁰C pada kurva DTA-TG miliknya masih terdapat proses endotermik dan eksotermik serta tahapan transisi massa. Hal tersebut dapat terjadi karena dekomposisi molekul NO₃, CO₂, NaNO₃, dan CO₃ yang berasal dari *residual reaction* antara reagen Zn(NO₃)₂.6H₂O dan Na₂CO₃ yang digunakannya untuk mengkopresipitasi as-sintesis nanopartikel ZnO [76].



Gambar 6. Kurva *diffuse reflectance spectroscopy* UV-Vis pada semua variasi temperatur pengeringan nanopartikel ZnO

Perubahan energi gap dari sampel dapat dipelajari dengan memanfaatkan karakterisasi optik. *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS) merupakan salah satu teknik karakterisasi optik yang dapat digunakan untuk sampel berbentuk serbuk dan bersifat *opaque* seperti dalam penelitian ini. Serbuk berwarna putih susu dari sampel nanopartikel ZnO dipadatkan ke dalam *sample holder* kemudian di ukur seperti yang telah disampaikan pada Bab 3. Sumber cahaya yang digunakan antara cahaya ultraviolet sampai cahaya tampak dengan panjang gelombang antara 200 – 800 nm. Plot kurva yang dihasilkan dari reflektansi spektroskopi UV-Visible adalah prosentasi reflektansi (%R) versus panjang gelombang (nm) dari sumber cahaya.

Plot kurva reflektansi UV-Vis dari seluruh sampel nanopartikel ZnO dapat dilihat pada Gambar 6. Pada daerah panjang gelombang disekitar 400 nm mulai teramati terjadinya proses absorpsi (*absorption edge*) untuk seluruh sampel nanopartikel ZnO. Hal ini mengindikasikan bahwa terjadinya *band transition* dari O 2p ke Zn 3d [78]. Terjadinya *band transition* pada kurva reflektansi tersebut berhubungan dengan besar energi gap dari sampel nanopartikel ZnO. Selain itu,



Gambar 7. Plot kurva $F^2(R)$ vs Energi dari Gambar 6, ekstrapolasi kurva transisi pada perpotongan axis energi menunjukkan nilai E_g dari seluruh sampel.

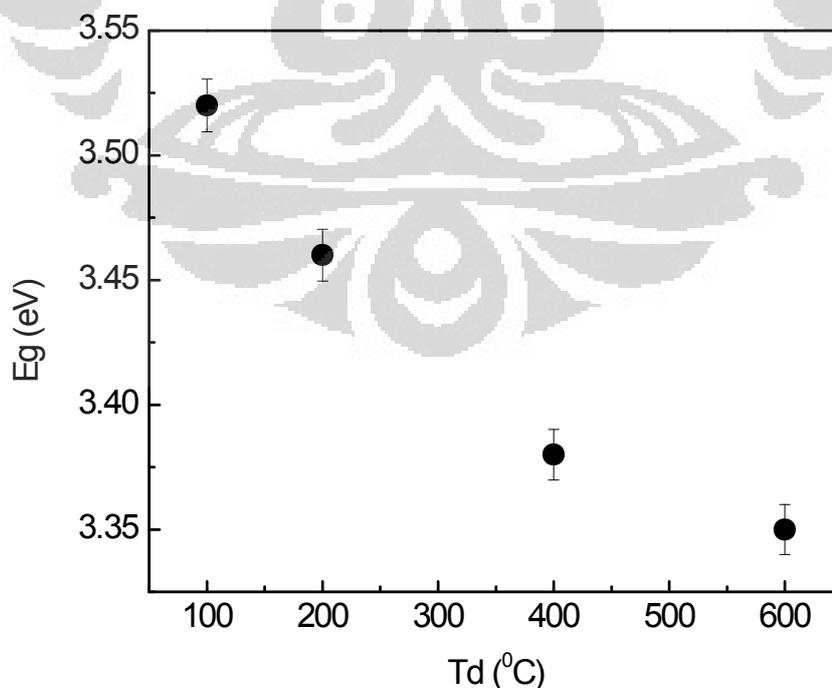
hal yang dapat diamati cukup jelas dari plot kurva reflektansi tersebut yaitu terjadinya pergeseran *absorption edge* ke arah panjang gelombang yang lebih besar (*red-shift*) dengan bertambahnya temperatur pengeringan. Dimana pergeseran *absorption edge* yang terjadi pada Gambar 6 akan semakin jelas terlihat dengan menerapkan fungsi Kubelka-Munk $F(R)$ seperti pada persamaan 3.

Perubahan energi gap dari seluruh sampel nanopartikel ZnO diperoleh dengan cara mengekstrapolasikan daerah linier (*absorption edge*) pada plot kurva $F^2(R)$ versus energi seperti yang terlihat pada Gambar 7. Energi gap dapat ditentukan dengan mengasumsikan bahwa elektron mengalami transisi langsung (*direct transition*) antara pita energi konduksi dan pita energi valensi [4]. Sebelumnya pada bab 3 juga telah dijelaskan tentang cara bagaimana mendapatkan nilai energi gap (E_g) dari penggunaan teknik DRS. Axis panjang gelombang () pada Gambar 6 dikonversi ke dalam bentuk energi untuk menentukan energi gap dari seluruh sampel nanopartikel ZnO seperti pada Gambar 7. Konversi panjang gelombang (nm) menjadi energi foton (eV) dapat diterapkan dengan menggunakan panjang gelombang *cut-off* yaitu $1240/\lambda$ [8]. Sehingga di dapat energi gap dari seluruh sampel nanopartikel ZnO sebesar 3.52

eV untuk Td 100⁰C, 3.46 eV untuk Td 200⁰C, 3.38 eV untuk Td 400⁰C dan 3.35 eV untuk Td 600⁰C. Jika dibandingkan dengan nilai energi gap untuk *Bulk* ZnO (3.32 eV) [3-4], ternyata nilai energi gap yang diperoleh dari penelitian ini sedikit lebih besar.

Tampak pada Gambar 8, plot kurva penurunan nilai Eg terhadap kenaikan temperatur pengeringan. Semakin tinggi temperatur pengeringan menyebabkan *grain size* partikel juga semakin membesar seperti yang telah dibahas pada pembahasan XRD dan terperinci pada Tabel 1. Kemudian dari pembahasan sebelumnya telah diketahui bahwa nilai Eg dari penelitian ini sedikit lebih besar dibandingkan dengan *Bulk* ZnO. Hal tersebut dapat menunjukkan bahwa sampel partikel ZnO yang diperoleh dengan metode kopresipitasi kimia basah pada penelitian ini berada pada skala nanometer [5-6, 8, 9, 12-13, 45]. *Grain size* partikel ZnO yang paling kecil menunjukkan nilai Eg yang paling besar, dimana nilai Eg akan menurun dengan bertambahnya *grain size* partikel. Ketergantungan sifat optik ini terhadap *grain size* partikel dapat dilihat pada Tabel 1.

T.M. Hammad dkk. [10] pada penelitian nanopartikel ZnO miliknya



Gambar 8. Plot kurva Eg vs temperatur pengeringan dari Gambar 7.

mendapatkan *optical band-gap* yang bergeser ke arah panjang gelombang lebih besar (*red-shift*) dari 343 hingga 373 nm. Nanopartikel ZnO yang mereka peroleh dengan proses koloid antara reagen $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan methanol pada temperatur pengeringan antara 180 – 700⁰C selama 2 jam juga menunjukkan bertambahnya *grain size* partikel (11 – 87 nm). Dimana *red-shift* nilai energi gap yang mereka peroleh dari pengukuran absorpsi UV-Vis mungkin terjadi karena bertambahnya *grain size* partikel [10]. Hasil penelitian yang ditunjukkan oleh T.M. Hammad dkk. [10] mendukung hasil studi optik di dalam penelitian ini.

Selain itu, hasil penelitian DRS UV-Vis dari sampel nanopartikel ZnO yang dibuat dengan metode kopresipitasi antara *zinc acetate dihydrate* dan KOH di dalam metanol juga menunjukkan penurunan nilai E_g dengan bertambahnya *grain size* partikel. Dimana penelitian ini telah dilakukan oleh U. Manzoor dkk. [79] dari hasil publikasinya. Mereka memvariasikan temperatur reaksi antara 60 – 65⁰C dan memperoleh *grain size* partikel antara 5 – 8 nm dari hasil pengukuran XRD. Penurunan besar energi gap yang diperoleh dengan mempergunakan persamaan Kubelka-Munk adalah 3.29 – 3.15 eV dengan bertambahnya *grain size* partikel [79].

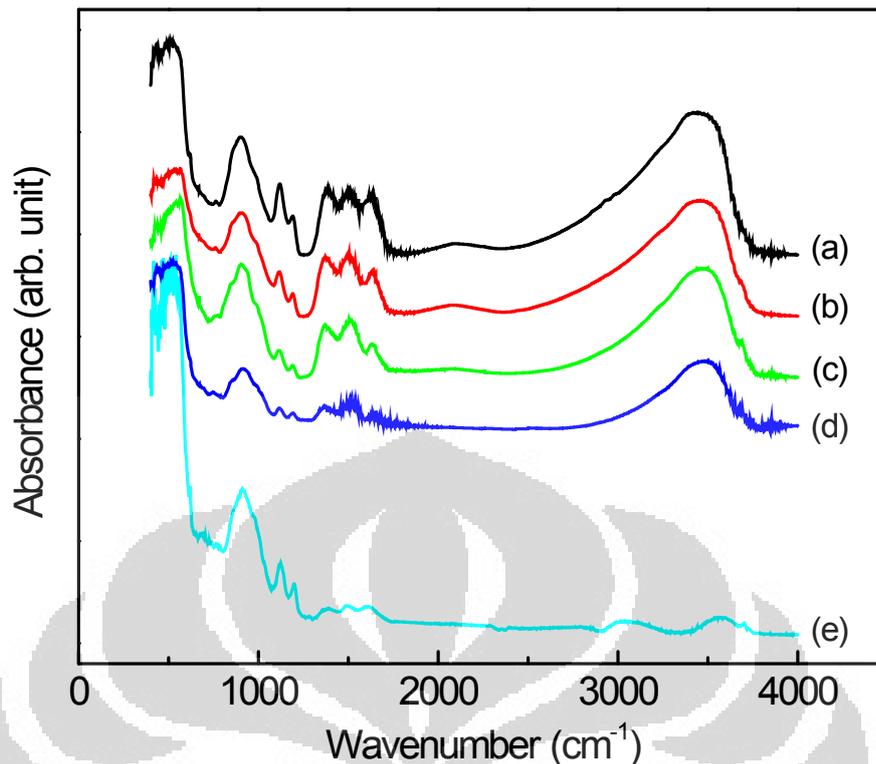
Besar energi gap yang hampir mendekati nilai E_g pada penelitian ini juga diperoleh dari hasil penelitian P. Roth dkk. [11]. Mereka memperoleh E_g sebesar 3.24 dan 3.28 eV dari sampel nanopartikel ZnO yang telah disintesa dengan mempergunakan metode *gas phase process*. Berdasarkan hasil pengukuran XRD dari sampel tersebut, mereka memperoleh *grain size* rata-rata partikel sebesar 5.9 nm dan 8.5 nm [11]. Dari hasil penelitian mereka juga menunjukkan pengaruh sifat optik terhadap perubahan *grain size* partikel seperti halnya di dalam penelitian ini.

Tabel 1. Nilai *lattice constant*, *grain size*, *strain* dan *energy gap* nanopartikel ZnO untuk seluruh variasi temperatur pengeringan.

Temperatur Pengeringan ($^{\circ}\text{C}$)	<i>Lattice Constant</i>		<i>Grain size</i>	<i>Strain</i>	Energi Gap (eV)
	a (\AA)	c (\AA)	$\langle D \rangle$ (nm)	($\times 10^{-2}$)	
100	3.255(6)	5.217(9)	18	2.684	3.52
200	3.255(7)	5.218(1)	19	2.373	3.46
400	3.257(1)	5.218(1)	21	1.941	3.38
600	3.256(3)	5.218(2)	23	1.939	3.35

Spektrum inframerah (IR) merupakan salah satu teknik untuk mengidentifikasi suatu molekul pada sampel. Puncak absorpsi yang terdeteksi merupakan frekuensi vibrasi antara ikatan atom (molekul) yang menyusun suatu materi. Karena setiap materi yang berbeda mempunyai kombinasi ikatan atom yang unik, sehingga sangat kecil kemungkinan dari dua buah campuran yang berbeda akan menghasilkan spektrum IR yang sama persis. Spektroskopi inframerah dapat menunjukkan identifikasi positif (analisis kualitatif) dari setiap jenis materi yang berbeda. Instrumentasi spektroskopi IR bekerja dengan cara memisahkan frekuensi individual dari energi yang diemisikan oleh sumber inframerah. Pemisahan frekuensi individual tersebut dapat dilakukan dengan menggunakan sebuah prisma atau *grating*. *Grating* merupakan suatu elemen dispersi yang lebih modern dibandingkan dengan prisma. Dimana elemen tersebut mampu memisahkan frekuensi energi inframerah dengan lebih baik. Sedangkan pada bagian detektor akan mengukur jumlah energi pada setiap frekuensi yang melewati sampel. Sehingga akan menghasilkan sebuah spektrum dengan kurva plot antara intensitas versus frekuensi.

Pengukuran absorpsi inframerah pada penelitian ini bermanfaat untuk mempelajari konfigurasi ikatan hidrogen pada sampel nanopartikel ZnO. Kurva spektrum inframerah untuk seluruh variasi temperatur pengeringan dapat dilihat pada Gambar 9. Dari gambar tersebut juga dimasukkan spektrum IR untuk sampel yang dikeringkan pada temperatur 100°C lalu di anneal hingga temperatur 800°C selama 6 jam (kurva e). Tampak dari Gambar 9 bahwa terdapat puncak-puncak absorpsi inframerah dari jangkauan bilangan gelombang $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Puncak-



Gambar 9. Spektrum absorpsi inframerah nanopartikel ZnO dengan temperatur pengeringan (a) 100^oC, (b) 200^oC, (c) 400^oC dan (d) 600^oC. Sedangkan (e) merupakan sampel (a) yang mendapatkan proses *anneal* dengan temperatur mencapai 800^oC bertujuan untuk mengurangi atau menghilangkan kandungan air pada sampel.

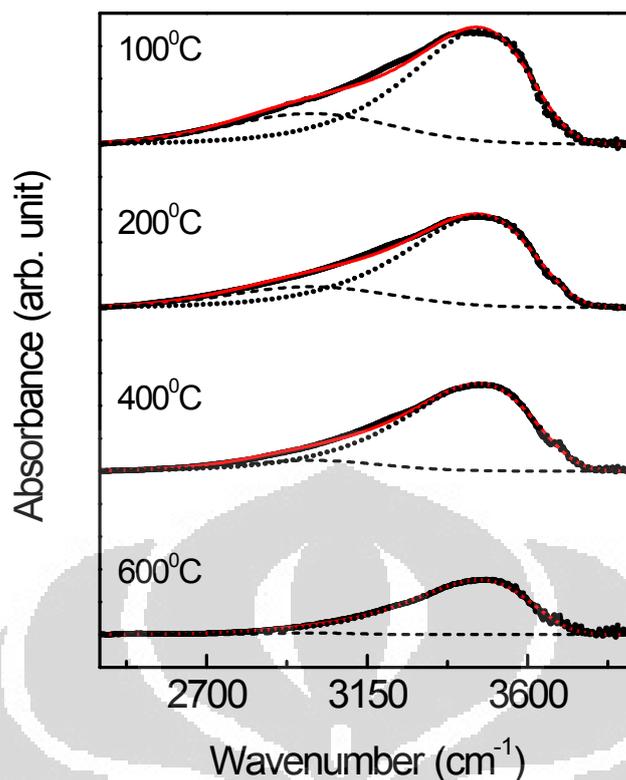
puncak absorpsi tersebut terlihat mempunyai *trend* yang sama pada posisi-posisi bilangan gelombang tertentu dengan bertambahnya temperatur pengeringan. Namun, hal yang menarik adalah intensitas kurva dari beberapa puncak-puncak absorpsi mengalami penurunan akibat naiknya temperatur pengeringan dari 100^oC (kurva a) sampai 600^oC (kurva d). Termasuk pada sampel yang mendapatkan *annealing treatment* hingga temperatur 800^oC (kurva e).

Untuk seluruh kurva absorpsi inframerah pada Gambar 9, terlihat puncak absorpsi yang sangat kuat pada daerah jangkauan bilangan gelombang antara 400 – 700 cm⁻¹. Puncak absorpsi inframerah tersebut diidentifikasi sebagai *stretching vibrations modes Zn-O*. W. Xie dkk. [80] dan A. Hernandez dkk. [49] mendapatkan puncak absorpsi yang sama pada daerah jangkauan bilangan gelombang tersebut dari sampel mereka yang mengandung molekul ZnO. W. Xie dkk. [80] menduga bahwa *stretching modes Zn-O* yang tampak dari hasil pengukuran IRnya berasal dari partikel ZnO yang diperoleh secara komersial dan digunakan sebagai bahan katalisis untuk membuat biodiesel yang berasal dari

minyak kedelai dalam penelitiannya. Sedangkan A. Hernandez dkk. [49] pada penelitiannya membuat campuran oksida semikonduktor antara ZnO dan Fe₂O₃ dengan mempergunakan metode sol-gel yang nantinya digunakan sebagai *photocatalytic oxidation*. Mereka juga memperoleh puncak absorpsi inframerah yang cukup lebar pada daerah jangkauan bilangan gelombang rendah antara 400 – 700 cm⁻¹, yang mungkin disebabkan oleh stretching modes Zn-O dan Fe-O (650 dan 470 cm⁻¹). Selain itu, puncak absorpsi inframerah yang disebabkan oleh *stretching modes* Zn-O tersebut menunjukkan tingkat keberhasilan yang cukup baik dari sintesa nanopartikel ZnO yang diperoleh dengan metode kopresipitasi, begitu pula didukung dari hasil analisis pengukuran EDX dan XRD sebelumnya.

Kemudian dari spektrum inframerah pada Gambar 9 juga dapat teramati puncak absorpsi sekitar bilangan gelombang 1646, 1390 dan 1121 cm⁻¹ yang berkorespondensi terhadap O-H *bending mode*, C-OH *plane bending* dan C-OH *out-of-plane bending mode*, secara berturut-turut [49, 81]. Penelitian terhadap efek *morphology* dan struktur partikel ZnO telah banyak dilakukan oleh beberapa peneliti dan salah satunya adalah J. Das dkk. [81]. Mereka membuat partikel ZnO dari proses kalsinasi Zinc Glycolate dengan struktur *morphology* berbentuk *bipyramidal*. Zinc Glycolate diperoleh dengan metode *solvent-growth process* menggunakan ethylene glycol sebagai medium terjadinya proses reaksi kimia. Pada pengukuran spektroskopi inframerahnya, terdapat puncak absorpsi inframerah oleh O-H *bending mode* pada frekuensi vibrasi 1458 dan 1646 cm⁻¹ seperti pada penelitian ini [81]. Sedangkan pada spektrum IR milik A. Hernandez dkk. [49] terdapat *rocking vibrations* dari grup molekul CH₃ yang terletak pada bilangan gelombang 1025 cm⁻¹. Ditambah dengan adanya puncak absorpsi inframerah yang lain pada bilangan gelombang 1400 dan 1342 cm⁻¹ karena *local vibrational modes* dari *symmetric* dan *antisymmetric* C-H *stretching modes* pada sampelnya [49]. Pendapat dari mereka berdua [49, 81] pada jurnal ilmiah yang telah mereka publikasikan mendukung hasil analisis vibrasi lokal dari spektrum IR pada penelitian ini.

Puncak absorpsi inframerah yang cukup lebar pada bilangan gelombang yang lebih besar juga tampak pada Gambar 9. Yakni pada daerah frekuensi vibrasi



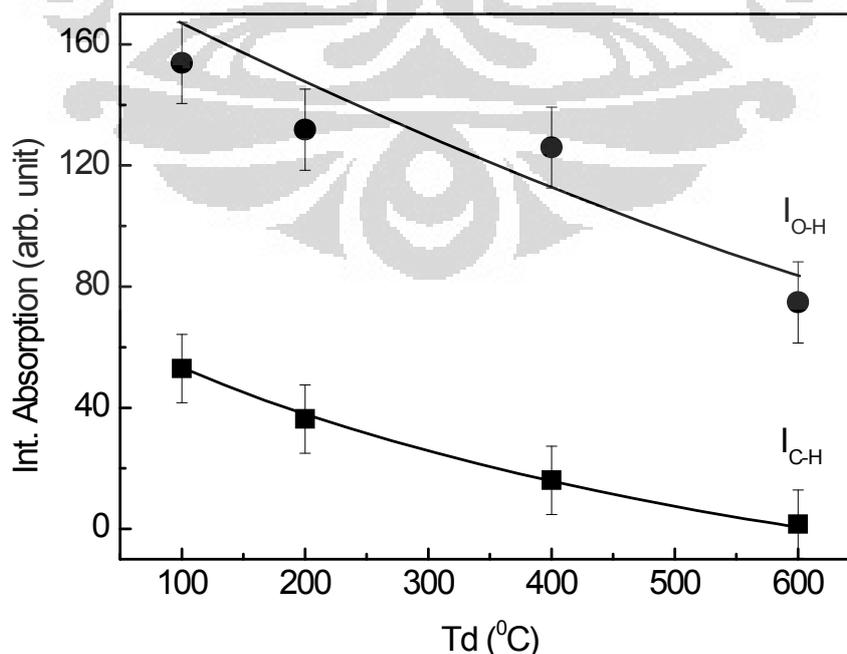
Gambar 10. Dekonvolusi spektrum absorpsi inframerah dari Gambar 8 pada jangkauan daerah bilangan gelombang antara 2400 – 3900 cm^{-1} .

antara 2900 – 3700 cm^{-1} , puncak tersebut mungkin dapat timbul karena adanya tumpang tindih (*overlap*) dari vibrasi resapan air, O-H *stretching modes* dan C-H *stretching modes* pada daerah yang saling berdekatan serta dengan jumlah molekul yang cukup banyak. Mode lokal vibrasi dari grup C-H pada bilangan gelombang antara 2800 – 3100 cm^{-1} juga telah banyak diamati dari hasil penelitian pada bahan semikonduktor seperti amorfus karbon silikon (a-SiC:H), GaAs dan GaN [54-56]. Pada sampel penelitian ini, mode lokal vibrasi yang terjadi besar kemungkinan disebabkan oleh *symmetric* dan *antisymmetric* C-H *stretching modes*.

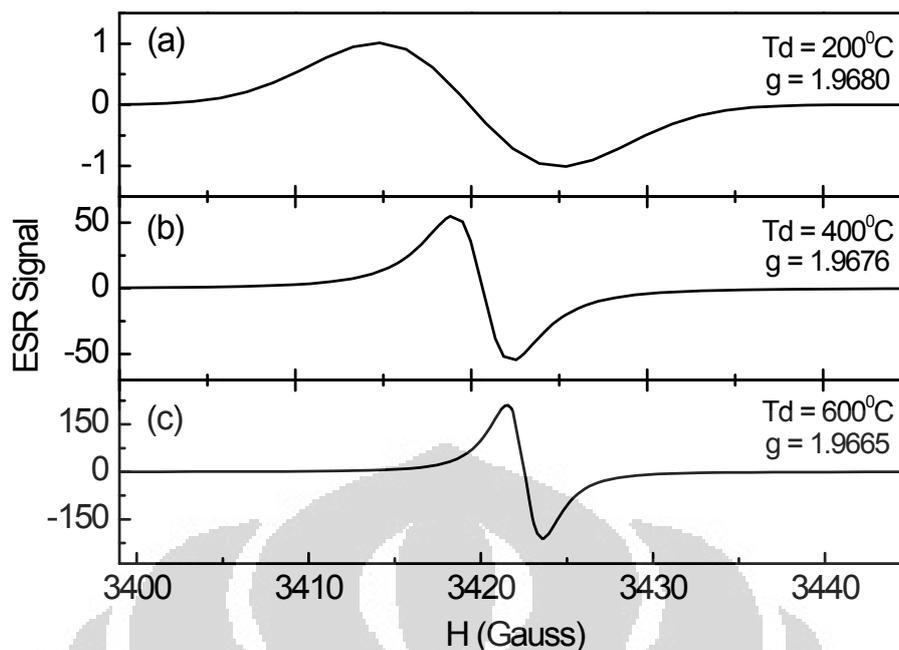
Untuk memperoleh informasi yang lebih jelas mengenai mode vibrasi lokal yang berkorespondensi terhadap mode vibrasi O-H maka hasil spektrum inframerah pada penelitian ini difokuskan pada daerah jangkauan bilangan gelombang antara 2400 – 3900 cm^{-1} . Seluruh spektrum pada daerah bilangan gelombang tersebut dapat di dekonvolusi menjadi dua puncak absorpsi yaitu pada bilangan gelombang 2990 cm^{-1} yang merupakan vibrasi molekul dari C-H *stretching modes* (garis putus-putus) dengan bilangan gelombang 3400 cm^{-1} yang berkorespondensi dengan resapan air dan O-H *stretching modes* (garis titik-titik).

Hasil dekonvolusi spektrum IR pada daerah bilangan gelombang antara 2400 – 3900 cm^{-1} dapat dilihat pada Gambar 10. Efek yang disebabkan oleh meningkatnya temperatur pengeringan dari 100 – 600 $^{\circ}\text{C}$ dapat dilihat pada menurunnya intensitas puncak absorpsi dan terjadinya perubahan yang cukup signifikan terhadap distribusi spektrum vibrasi. Perubahan distribusi tersebut dapat teramati dari pergeseran posisi puncak absorpsi menuju ke arah bilangan gelombang yang lebih besar dengan bertambahnya temperatur pengeringan. *Annealing treatment* yang dilakukan terhadap sampel menyebabkan tinggi puncak absorpsi menjadi lebih rendah dan menggeser posisi puncak absorpsi hingga mencapai maksimum ke arah bilangan gelombang yang lebih besar. Seperti halnya sampel nanopartikel ZnO yang di *anneal* pada temperatur 800 $^{\circ}\text{C}$ selama 6 jam menunjukkan hilangnya beberapa puncak absorpsi inframerah (Gambar 8e). Spektrum inframerah dari sampel yang dikeringkan pada temperatur lebih tinggi maupun sampel yang di *anneal* pada temperatur dibawah 800 $^{\circ}\text{C}$ masih menunjukkan adanya mode vibrasi dari grup O-H. Hal ini mengindikasikan bahwa hidrogen yang masih tertinggal pada sampel mempunyai kemungkinan besar terikat pada atom oksigen di dalam jaringan kristal ZnO.

Intensitas puncak absorpsi oleh mode vibrasi grup O-H dan C-H yang



Gambar 11. Integrasi area kurva absorpsi inframerah dari Gambar 9.

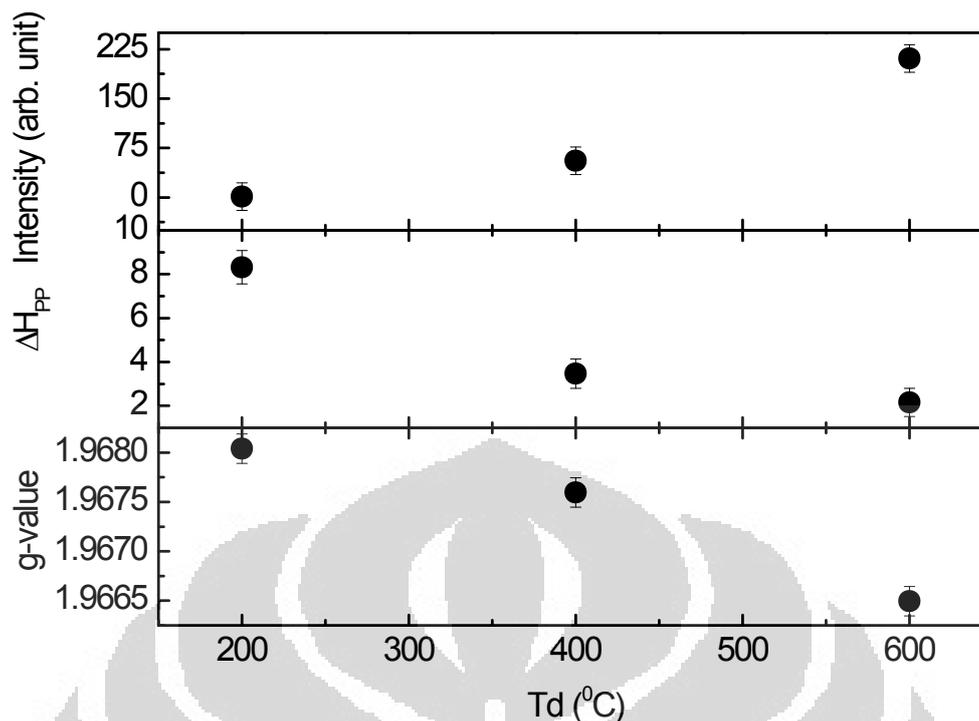


Gambar 12. Spektrum ESR yang diperoleh dari sampel nanopartikel ZnO, sinyal ESR yang terdeteksi dari sampel yang dikeringkan pada temperatur diatas 100°C.

menurun akibat dari bertambahnya temperatur pengeringan akan lebih terlihat jelas dari kurva plot total integrasi absorpsi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 11. Integrasi absorpsi yang terlihat pada Gambar 11 merupakan total integral area kurva dari hasil *fitting* dekonvolusi mode vibrasi grup O-H dan C-H pada Gambar 10. Dari hasil pengolahan data yang teramati pada Gambar 11 terlihat bahwa sebagian besar atom hidrogen lebih mudah terikat pada atom oksigen dibandingkan atom karbon. Dengan bertambahnya temperatur pengeringan menunjukkan turunnya integrasi absorpsi secara keseluruhan baik dari mode vibrasi grup O-H maupun C-H. Selain itu, dari Gambar 11 juga dapat memberikan informasi mengenai batas konsentrasi atom hidrogen yang dapat terikat dalam bentuk grup O-H maupun C-H terhadap temperatur pengeringan.

Pengukuran *electron spin resonance* (ESR) seringkali digunakan untuk mengetahui adanya elektron tak berpasangan pada suatu bahan paramagnetik atau radikal. Elektron tak berpasangan tersebut bisa berasal dari elektron bebas, molekul radikal, *defect crystal* (*vacancies* atau *interstitial*), *impurities*, unsur golongan transisi metal, atau akibat dari beberapa perlakuan terhadap bahan tersebut yang menyebabkan terjadinya proses ionisasi. Spektroskopi ESR memanfaatkan sifat intrinsik dari elektron yakni yang disebut sebagai spin. Spin elektron mempunyai dua nilai kemungkinan level energi yaitu *up* (atas) atau *down*

(bawah). Dimana beda level energi tersebut dapat timbul (*splitting*) akibat adanya gangguan luar berupa medan magnet yang cukup besar. Dengan menambahkan gangguan berupa gelombang elektromagnetik yang bersesuaian dengan beda level energi di tingkat spin (momen magnetik) elektron yaitu pada orde frekuensi gelombang mikro (*microwave*), maka dimungkinkan terjadinya transisi spin elektron dengan menyerap energi yang sesuai pada beda level energi tersebut. Adanya peristiwa penyerapan gelombang mikro tersebut menyebabkan timbulnya sinyal ESR. Plot kurva sinyal ESR seringkali menggunakan bentuk turunan pertama (*first order derivative*) agar mempermudah pengamat dalam menentukan posisi garis dan lebar puncak sinyal dari puncak absorpsi yang mengalami pelebaran (*broadening*) akibat sensitifnya instrumentasi ESR. Luas area dari sinyal ESR yang terdeteksi menunjukkan densitas spin elektron tak berpasangan (*the number of unpaired spin electron per unit volume*) pada sampel yang di uji. Hal yang menjadi fokus para peneliti dari pengukuran ESR yaitu perubahan harga *g-value* dari sinyal ESR. Harga *g-value* tersebut diperoleh dari posisi resonansi pada sinyal yang terdeteksi. Nilai posisi resonansi (Gauss) tersebut diolah dengan menggunakan persamaan 4 pada bab 3. Karena pergeseran posisi resonansi dipengaruhi oleh rincian bagaimana distribusi elektron dari atom-atom lain yang mengelilingi elektron tak berpasangan, maka besar pergeseran posisi resonansi dapat menjadi suatu alat untuk mempelajari *local chemical environment* dari elektron tak berpasangan tersebut [56-57]. Hasil plot yang teramati dari kurva ESR yaitu intensitas sinyal absorpsi versus kuat medan magnet (Gauss). Pada Gambar 12 terlihat spektrum ESR yang diperoleh dari sampel nanopartikel ZnO dengan variasi temperatur pengeringan antara 200 – 600⁰C. Dari hasil pengukuran ESR menunjukkan bahwa sinyal resonansi mulai terdeteksi dari sampel yang dikeringkan di atas temperatur pengeringan 100⁰C (Sinyal ESR pada Td 100⁰C terdeteksi sangat lemah). Kemudian tampak pada Gambar 12 adanya perubahan intensitas, lebar puncak (H_{pp}) dan pergeseran posisi resonansi (*g-value*) dari sinyal ESR terhadap perubahan temperatur. Secara kualitatif dapat dilihat dengan naiknya temperatur pengeringan, intensitas yang teramati semakin bertambah (terlihat dari skala). Sebaliknya nilai H_{pp} , tampak lebar puncak semakin menyempit secara signifikan. Sedangkan posisi sinyal



Gambar 13. Perubahan nilai intensitas, H_{pp} dan g-value terhadap variasi temperatur pengeringan sampel nanopartikel ZnO.

resonansi bergeser ke arah medan magnet yang lebih besar dengan bertambahnya temperatur pengeringan, dimana *trend* posisi sinyal tersebut berkebalikan dengan g-value seperti yang dapat dihitung dari persamaan 4 ($g \sim 1/H$; $g = g\text{-value}$ dan $H =$ posisi garis resonansi (Gauss)). Untuk lebih jelasnya tampak pada Gambar 13 efek dari variasi temperatur pengeringan terhadap parameter sinyal ESR.

Harga g-value yang terdeteksi dari pengukuran ESR tersebut adalah 1.9680 untuk Td 200°C, 1.9676 untuk Td 400°C dan 1.9665 untuk Td 600°C. Harga g-value atau sinyal ESR yang terdeteksi pada penelitian ini hampir mendekati dengan harga g-value ~1.96 dari sampel partikel ZnO yang telah diteliti oleh beberapa peneliti dari hasil publikasinya [3-4, 9, 24-25]. Walaupun sinyal ESR yang terdeteksi pada harga g-value tersebut masih belum jelas dan banyak mendapatkan perdebatan tentang darimana asalnya sinyal tersebut, namun masih cukup banyak penelitian yang dilakukan oleh beberapa peneliti dari hasil publikasinya. Harga g-value sekitar ~1.96 seringkali hadir dari *residual impurities* yang terdapat pada bahan ZnO (F, Cl, Br dan Al, Ga, In ; dengan harga g-value tidak tergantung terhadap jenis *impurities*) [3, 27, 31-34]. g-value tersebut juga diduga sebagai *shallow donor* yang berasal dari *intrinsic defect* seperti *oxygen*

vacancies (V_O) dan *zinc interstitial* (Zn_i) serta *shallow donor* yang diduga berasal dari keberadaan atom hidrogen oleh sebagian peneliti [3-4, 9, 24-29].

Sinyal paramagnetik yang timbul pada $g \sim 1.96$ di dalam bahan semikonduktor ZnO telah banyak dipelajari berdasarkan hasil eksperimen yang telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Berbagai proses metode sintesa yang dipilih dan modifikasi eksperimen yang dilakukan untuk mengetahui timbulnya sinyal paramagnetik tersebut juga telah banyak dilakukan dari hasil-hasil penelitian pada jurnal ilmiah. Sinyal ESR tersebut juga timbul pada bahan ZnO dari berbagai jenis bentuk seperti: *thin film*, *single crystal*, *ceramics* dan serbuk (*microcrystalline*, nanopartikel dan *bulk*). Dibawah ini akan dibahas sebagian hasil penelitian studi ESR terhadap sinyal paramagnetik yang timbul pada $g \sim 1.96$ di dalam bahan ZnO yang diperoleh dari berbagai jenis metode sintesa dan modifikasi eksperimen. Ditambah dengan pendapat-pendapatnya untuk menjelaskan sinyal paramagnetik yang timbul pada penelitian ini. Dimulai dari hasil penelitian yang telah dilakukan oleh M. Driess dkk. [3] pada bahan ZnO.

Beberapa metode sintesa yang berbeda telah dilakukan oleh M. Driess dkk. [3] untuk mempelajari spektroskopi ESR terhadap *defect crystal* dan *impurities* pada bahan ZnO. Mereka berargumen bahwa sinyal ESR yang terdeteksi pada g -value ~ 1.96 dapat berasal dari Zn_i dan V_O pada bahan ZnO. Untuk mendukung argumennya itu, mereka membuat sampel Zn doped ZnO dengan cara menambahkan unsur Zn pada *pure microcrystalline* ZnO (komersial). Kemudian campuran dari kedua serbuk tersebut di *anneal* pada temperatur $850^{\circ}C$ selama 30 menit (pada titik uap Zn) agar unsur Zn dapat berdifusi masuk ke dalam kisi kristal ZnO. Sebagai hasilnya, sampel yang mereka buat tersebut menampilkan sinyal resonansi pada $g \sim 1.96$. Tetapi, pada sampel *pure microcrystalline* ZnO yang diperolehnya secara komersial dan tanpa perlakuan apapun tidak menampilkan adanya sinyal resonansi tersebut [3]. Sehingga dari hasil eksperimen ini menunjukkan bahwa meningkatnya kandungan Zn melebihi dari nilai normal stoikiometrik pada kristal ZnO akan menghasilkan sampel dengan jumlah *interstitial* Zn yang bertambah besar, begitu juga dengan tingginya kandungan *oxygen vacancy*. Untuk memperoleh data yang lebih jelas mengenai

defect crystal pada bahan ZnO. Mereka juga membuat sampel ZnO dari metode *solid-state synthesis* dalam atmosfer oksigen dan memvariasikan temperatur pengeringan (*thermolysis*) antara 150 – 800⁰C. Sinyal ESR pada $g \sim 1.96$ mulai terdeteksi dari sampel ZnO dengan temperatur pengeringan di atas 250⁰C pada penelitian mereka. Dan juga dengan bertambahnya temperatur pengeringan yang dilakukan terhadap sampelnya menyebabkan intensitas sinyal ESR yang teramati semakin naik. *Trend* tersebut menunjukkan fenomena yang sama seperti dalam penelitian ini. Metode lain yang telah dilakukan M. Driess dkk. [3] untuk mencari tahu kemungkinan timbulnya sinyal ESR adalah dengan melakukan *annealing treatment* (850⁰C selama 2 jam) pada sampel *pure microcrystalline ZnO* (komersial) dalam keadaan *vacuum* (10⁻² mbar; 1 mbar = 100 Pa). Dari metode tersebut, mereka juga mendapatkan sinyal paramagnetik pada $g \sim 1.96$. *Thermolysis* dan *Annealing treatment* yang dilakukan oleh M. Driess dkk. [3] tersebut mirip dengan metode variasi pengeringan yang dilakukan dalam penelitian ini serta menunjukkan *trend* dan nilai g yang hampir sama.

Sinyal paramagnetik yang sama pada harga g -value ~ 1.95 diperoleh dari pengukuran ESR sampel nanopartikel ZnO variasi pH antara 8 – 12 pada hasil penelitian P.K. Sharma dkk. [4]. Sampel nanopartikel ZnO variasi pH diperolehnya dengan menggunakan metode kopresipitasi pada temperatur pengeringan 50⁰C selama 24 jam dalam keadaan *vacuum*. Mereka menduga bahwa sinyal paramagnetik tersebut berasal dari *shallow donor* yang disebabkan atas kehadiran *singly ionized oxygen vacancies* (V_O^+) [4]. Selain itu, mereka juga mengamati kalau intensitas sinyal paramagnetik tersebut naik dengan bertambahnya nilai pH. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah V_O^+ bertambah banyak dengan naiknya nilai pH. Dengan naiknya nilai pH pada proses sintesa juga menyebabkan *grain size* partikel yang mereka peroleh dari metode *Scherer* semakin bertambah besar (3 – 40 nm). P.K. Sharma dkk. [4] berpendapat adanya keterkaitan antara perubahan *grain size* partikel terhadap jumlah V_O^+ pada sampel nanopartikel ZnO miliknya. Pertambahan *grain size* pada sampel nanopartikel ZnO di dalam penelitian ini juga dapat diamati dari pembahasan pola difraksi XRD. Dan memungkinkan *point defect* seperti *oxygen vacancies* menunjukkan eksistensinya di dalam sampel penelitian ini.

Sedangkan dari hasil penelitian Y. Hu dkk. [9], mereka juga memperoleh sinyal resonansi pada $g\text{-value} = 1.9589$. Adapun argumen yang mereka tujukan berasal dari hasil penelitian P.H. Kasai [84] pada tahun 1963, dimana sinyal tersebut mendekati level *shallow donor* yang berasal dari *singly ionized oxygen vacancy defect* (V_{O}^{+}). Y. Hu dkk. [9] mendapatkan sampel nanopartikel ZnO dengan metode *hydrothermal* dan memvariasikan volume H_2O pada saat proses reaksi. Temperatur pengeringan ($100^{\circ}C$ selama 24 jam) yang sama dilakukan terhadap seluruh sampel variasi volume H_2O antara 1 – 5 ml. Pada hasil pengukuran ESR juga dapat diamati naiknya intensitas sinyal resonansi dengan bertambahnya volume H_2O . Hal ini mengindikasikan bahwa konsentrasi V_{O}^{+} semakin meningkat dengan menambahkan volume H_2O serta konsekuensinya pada pertambahan *grain size* (6 – 64 nm). Berdasarkan hasil penelitiannya, mereka juga menduga adanya korelasi antara jumlah *defect crystal* V_{O}^{+} yang terdapat pada sampel ZnO terhadap perubahan *grain size* partikel [9].

Pendapat yang sama mengenai sinyal paramagnetik yang terdeteksi pada bahan ZnO berkaitan dengan adanya *oxygen vacancies* telah dikemukakan oleh L.S. Vlasenko dkk. [27] dari hasil publikasinya. Sampel berupa *single crystal* ZnO telah dibuat dengan menggunakan metode *seeded chemical vapor transport* dan juga sampel *ceramics* ZnO dengan metode sintesa temperatur tinggi ($700 - 900^{\circ}C$) dari serbuk ZnO murni (komersial). Kemudian dari kedua sampel tersebut dilakukan *treatment* berupa *annealing* dan penyinaran elektron untuk mendeteksi timbulnya sinyal ESR. Mereka mempelajari *point defects* dari kedua sampel tersebut dengan mempergunakan spektroskopi ESR dan *Optical Detection EPR*. Dari hasil eksperimennya, mereka mendapatkan sinyal paramagnetik yang anisotropik pada $g\text{-tensor}$ ($g = 1.9945$ dan $g = 1.9960$) paralel dan tegak lurus terhadap *c-axis* [27]. Berdasarkan spektrum ESR yang mereka peroleh besar kemungkinan karena kehadiran *oxygen vacancy* yang membentuk *single positive* (V_{O}^{+}) *charge state*. Selain itu, Vlasenko dkk. [27] juga memasukkan pendapat dari Hausmann dan Schallenberger [85] mengenai *oxygen vacancies* dari atom oksigen yang mungkin dapat berada pada posisi *tetrahedral interstitial*. Dimana hasil eksperimen tersebut menunjukkan bahwa sinyal (V_{O}^{+}) hanya dapat teramati pada

sampel yang mendapatkan penyinaran (elektron berenergi 2.5 MeV atau sinar- γ) dan stabil hingga temperatur *anneal* 400 – 450⁰C.

Pengukuran spektroskopi ESR pada bahan semikonduktor ZnO juga telah dilakukan oleh J. Zhang dkk. [24]. Metode sintesis dengan mempergunakan *vapor deposition* untuk mendapatkan sampel ZnO merupakan metode yang dipilih mereka di dalam penelitiannya. Pada studi spektroskopi ESR, J. Zhang dkk. [24] menggunakan sampel dari serbuk ZnO di dalam *crucible* yang menguap sebagian (*partly-evaporated*) pada proses pembuatan sampel ZnO filmnya. Sinyal ESR yang diamati pada *g-value* ~ 1.958 di dalam hasil penelitiannya mempunyai korelasi terhadap kehadiran atom hidrogen pada sampel serbuk ZnO. Kehadiran atom hidrogen di dalam sampel serbuk ZnO miliknya diperoleh dengan cara menguapkan serbuk ZnO hingga temperatur di atas 700⁰C di dalam tabung furnace pada *reductive atmosphere* campuran gas N₂ (95%) dan H₂ (5%). Sehingga memungkinkan atom hidrogen dapat terdifusi masuk ke dalam kisi kristal ZnO baik pada sampel film (dengan substrat kaca) ataupun sampel serbuk ZnO membentuk *shallow donor* pada masing-masing sampel [24]. Pendapatnya itu didukung dari kehadiran salah satu sinyal atom oksigen yang diduga merupakan ikatan O-H [24, 86-87] pada hasil pengukuran XPS mereka terhadap sampel ZnO film. Dengan memanaskan kembali sampel ZnO film pada atmosfer udara (500⁰C selama 10 jam) menyebabkan lepasnya atom hidrogen yang terdapat pada permukaan ZnO film dan berpengaruh juga terhadap menurunnya intensitas sinyal XPS tersebut. Walaupun demikian, di bagian dalam sampel ZnO film masih terdapat ikatan O-H yang terdeteksi pada sinyal XPS mereka. Kemudian teramati juga dengan menurunnya sifat *n-type conductivity* (diduga berasal dari *native defect* berupa atom hidrogen yang berkelakuan sebagai *shallow donor* pada bahan semikonduktor ZnO [57, 88-89]) dari hasil pengukuran *Hall Effect* terhadap sampel ZnO film yang telah dipanaskan pada atmosfer udara jika dibandingkan dengan sampel ZnO film sebelum mendapatkan perlakuan tersebut. Selain itu, mereka juga mencoba untuk memanaskan serbuk ZnO pada atmosfer udara dan tidak mendapatkan sinyal ESR seperti pada serbuk ZnO pada *reductive atmosphere*. Sehingga mereka percaya bahwa sinyal pada *g* ~ 1.96 timbul karena *shallow donor* yang dibentuk oleh kehadiran atom hidrogen pada sampelnya [24].

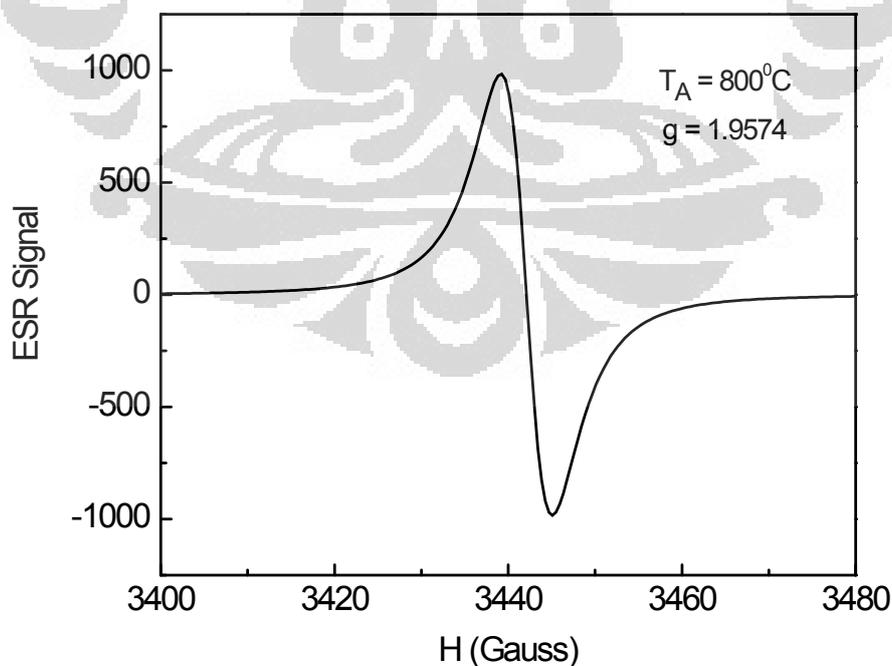
Namun pada penelitian ini, kehadiran jumlah atom hidrogen yang cukup besar pada sampel ZnO menyebabkan ketidakhadiran sinyal ESR pada $g \sim 1.96$. Sedangkan ketika jumlah atom hidrogen berkurang dengan bertambahnya temperatur pengeringan mengakibatkan timbulnya sinyal ESR dan dikonfirmasi dari pengukuran absorpsi inframerah pada pembahasan sebelumnya. Sehingga timbulnya sinyal ESR pada $g \sim 1.96$ di dalam bahan ZnO masih menjadi suatu motivasi tersendiri untuk mengungkap kehadiran sinyal tersebut dari berbagai metode sintesa dan modifikasi eksperimen yang akan dilakukan.

M.A. Gluba dkk. [26] juga berpendapat bahwa sinyal ESR pada $g \sim 1.957$ merupakan kontribusi dari atom hidrogen sebagai *shallow donor* pada bahan ZnO. Pendapat mereka itu berdasarkan hasil pengamatan yang intensif pada sampel ZnO yang mengalami proses *hydrogenation* dan sesuai dengan hasil publikasi terkini oleh Hofmann dkk. [88] dari hasil publikasi jurnal ilmiahnya. Sampel yang digunakan pada penelitian M.A. Gluba dkk. [26] berupa *undoped ZnO single crystals* yang diperoleh secara komersial. Mereka menjadikan dua set sampel dengan potongan spesimen dari *wafers* yang sama. Set pertama sebagai *as-grown single crystal* (sampel referensi) dan set kedua dilakukan proses *post-hydrogenated*. Proses *hydrogenation* dilakukan pada *quartz ampules* yang tertutup, pada temperatur ruang atmosfer, gas hidrogen telah di set pada tekanan 800 mbar. Kemudian *ampules* tersebut di *anneal* pada temperatur 830°C selama 2.5 jam, sehingga atom hidrogen dimungkinkan untuk terdifusi ke dalam seluruh sampel. Dari hasil pengukuran ESR menampakkan puncak intensitas sinyal ESR pada sampel yang mengalami proses *hydrogenation* lebih besar jika dibandingkan dengan intensitas sampel referensi. Berdasarkan percobaannya itu, mereka berpendapat bahwa atom hidrogen bertanggung jawab atas meningkatnya sinyal paramagnetik tersebut. Selain itu, beda konsentrasi *hydrogen donor* antara sampel yang mengalami *hydrogenation* dengan referensi ternyata hanya sebesar dua persen. Oleh karena itu, kemungkinan besar mayoritas atom hidrogen yang terdifusi masuk ke dalam sampelnya diduga sebagai spesies *ESR-inactive*, seperti: *interstitial H₂* atau *ionized donors* [26]. Penentuan konsentrasi *paramagnetic center* pada penelitian M.A. Gluba dkk. [26] tersebut menggunakan perbandingan spektrum ESR dengan *silicon spin standard*. Dari pendapatnya tersebut, terdapat

kemungkinan kalau atom hidrogen yang terkandung di dalam sampel penelitian ini termasuk ke dalam spesies *ESR-inactive*. Sehingga sinyal paramagnetik yang terdeteksi sangat lemah pada sampel yang dikeringkan dengan temperatur rendah di dalam studi ESR penelitian ini.

Kemudian pada jurnal ilmiah yang telah dipublikasikan oleh W.E. Carlos dkk. [28] mengenai studi *magnetic resonance* pada *bulk ZnO*. Mereka memperoleh sinyal paramagnetik dengan nilai *g-value* yang anisotropik yaitu pada nilai *g-tensor* ($g = 1.9555$ dan $g = 1.9540$) paralel dan tegak lurus terhadap *c-axis* kristal [28]. Sampel *bulk ZnO* yang digunakan untuk pengukuran ESR di dalam penelitiannya mendapatkan *annealing treatment* pada temperatur 850°C . Sedangkan sampel *bulk ZnO* tanpa perlakuan khusus dijadikan sebagai sampel referensi atau pembanding. Dari hasil pengukuran ESR menunjukkan adanya pergeseran posisi sinyal resonansi ke arah medan magnet yang lebih besar dan penyempitan H_{PP} pada sampel yang di *anneal* dibandingkan sampel yang tidak di *anneal* [28]. Fenomena yang sama ditunjukkan dari hasil pengukuran ESR di dalam penelitian ini. Dimana sampel yang mendapatkan temperatur pengeringan lebih tinggi mempunyai nilai *g* yang lebih rendah (posisi sinyal resonansi yang lebih besar) dan H_{PP} yang lebih sempit jika dibandingkan dengan temperatur yang lebih rendah. W.E Carlos dkk. [28] berpendapat bahwa sinyal ESR yang timbul dapat diakibatkan oleh kehadiran *impurities* pada proses *annealing*. Adapun *impurities* yang berkontribusi terhadap sinyal paramagnetik tersebut seperti atom hidrogen (berdasarkan penelitian Van de Walle [30]) atau *impurity* yang sederhana seperti Ga [28]. Atom hidrogen menjadi kandidat yang cukup kuat sebagai *impurity* di dalam kristal ZnO berdasarkan hasil perhitungan Van de Walle [30]. Karena dari hasil perhitungannya tersebut mengindikasikan bahwa atom hidrogen dapat terletak pada *bond-centered site* di dalam struktur kristal ZnO dengan stabil. Selain itu juga *impurity* berupa atom hidrogen juga seringkali muncul pada bahan semikonduktor seperti amorfus karbon silikon (*a-SiC:H*), GaAs dan GaN [54-56] seperti pada pembahasan absorpsi inframerah sebelumnya.

Berdasarkan perbandingan studi literatur di atas dengan hasil penelitian ini, besar kemungkinan sinyal paramagnetik yang terdeteksi dapat timbul dari *point defect* berupa *oxygen vacancies* atau *sublattice* yang terdapat pada kisi kristal ZnO. Ditambah dengan adanya kontribusi atom hidrogen di dalam sampel atas asumsi bahwa atom hidrogen yang terdapat di dalam sampel membentuk ikatan O-H seperti yang ditunjukkan dari mode vibrasi grup O-H pada studi absorpsi inframerah. Pada temperatur pengeringan yang lebih rendah, hampir seluruh daerah *oxygen vacancies* atau *sublattices* ditempati oleh atom hidrogen. Sehingga membuat pengukuran ESR sangat sulit untuk mendeteksi adanya sinyal paramagnetik. Walaupun demikian, sinyal ESR dapat terdeteksi secara lemah pada sampel yang dikeringkan di bawah temperatur 400⁰C. Sedangkan pada temperatur pengeringan yang tinggi, jumlah atom hidrogen yang menempati daerah *oxygen vacancies* atau *sublattices* semakin berkurang. Oleh karenanya, atom hidrogen tersebut meninggalkan suatu tempat yang tidak terisi di daerah *oxygen vacancies* atau *sublattice* pada kisi kristal ZnO. Dengan bertambahnya *point defect* menyebabkan intensitas serta integrasi area sinyal ESR pada



Gambar 14. Spektrum sinyal ESR dari sampel nanopartikel ZnO yang mendapatkan *annealing treatment* pada temperatur 800⁰C selama 6 jam.

penelitian ini semakin naik (Gambar 12, 13 dan Tabel 2). Selain itu, harga *g-value* pada penelitian ini juga berdekatan dengan nilai *g* dari sinyal ESR yang terdeteksi pada sampel ZnO *thin film, single crystal, ceramic* dan serbuk seperti yang telah dipaparkan di atas. Dan juga dari hasil pengukuran ESR pada sampel ini menunjukkan bahwa sinyal ESR pada $g \sim 1.96$ menampakkan intensitas sinyal yang cukup tinggi tanpa penyinaran atau dengan penyinaran yang simultan terhadap sampel.

Untuk mendukung argumen tersebut, tampak dari hasil pengukuran ESR pada sampel yang mendapatkan *annealing treatment* pada keadaan *vacuum* dan bertujuan untuk mendifusikan atom hidrogen keluar dari sampel. Hasil tersebut dapat dilihat pada Gambar 14. Terlihat pada Gambar 14, sampel yang mendapatkan *annealing treatment* di atas temperatur 400°C berpengaruh terhadap intensitas sinyal ESR dan juga integrasi areanya. Kedua parameter tersebut semakin meningkat dengan bertambahnya temperatur, dimana *trend* ini mengindikasikan bahwa jumlah *paramagnetic center* juga semakin bertambah banyak. Dari hasil penelitian tersebut, sinyal ESR yang timbul berpeluang besar dikarenakan adanya korespondensi terhadap *oxygen vacancy* atau *oxygen sublattice* pada kisi kristal ZnO di dalam sampel penelitian ini. Atom-atom hidrogen yang menempati daerah atau posisi *oxygen vacancies* atau *sublattice* sangatlah rendah pada sampel yang mendapatkan *annealing treatment* jika dibandingkan terhadap sampel *as-grown* (temperatur pengeringan pada 100°C selama 4 jam).

Hasil dan pembahasan pengukuran spektroskopi *electron spin resonance* ini juga didukung oleh hasil pengukuran spektroskopi absorpsi inframerah sebelumnya. Serta pengaruh atom hidrogen terhadap nilai *g-value* pada pengukuran ESR (Gambar 12, 13 dan 14) menunjukkan bahwa sinyal ESR didominasi oleh *paramagnetic center* yang disebabkan karena kehadiran *oxygen vacancy* atau *oxygen sublattices*. Kemudian ditambah dengan adanya kemungkinan *defect crystal* yang terjadi pada kisi kristal ZnO (seperti *strain lattice*) dan perubahan *grain size* partikel seperti pada pembahasan XRD sebelumnya.

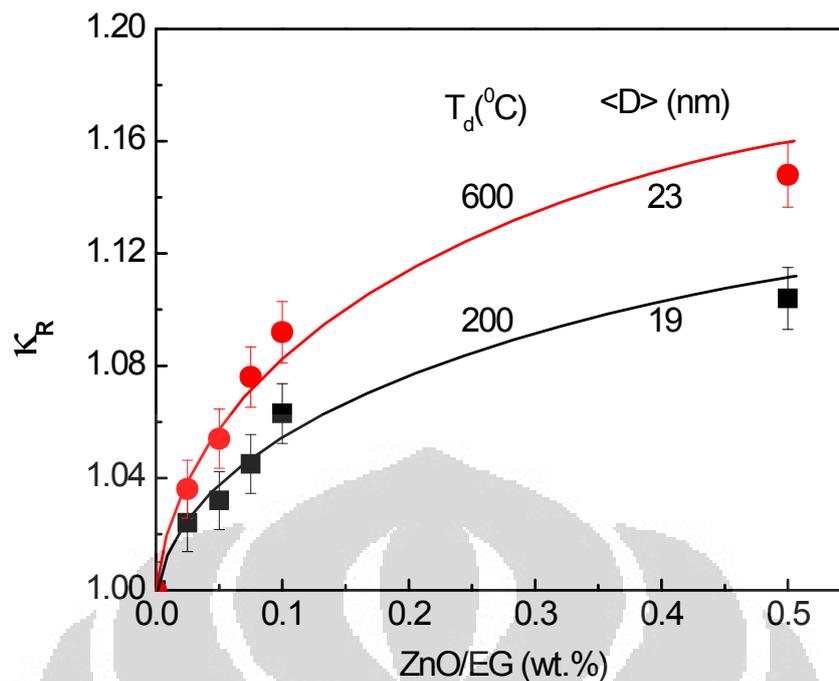
Tabel 2. Parameter sinyal ESR (int. area, H_{pp} , posisi resonansi dan g -values) yang diperoleh dari pengukuran terhadap sampel nanopartikel ZnO variasi Td.

Temperatur Pengeringan ($^{\circ}\text{C}$)	Integrated Area (arb. unit)	H_{pp} (G)	Posisi Resonansi (mT)	g -values
200 $^{\circ}\text{C}$	112.8	83.2	341.99	1.9680
400 $^{\circ}\text{C}$	2185.6	34.6	342.06	1.9676
600 $^{\circ}\text{C}$	3209.8	21.5	342.25	1.9665

4.2 Nanofluida ZnO

Sampel nanofluida ZnO di dalam penelitian ini (metode *two-step process*) telah dibuat dengan mempergunakan sampel nanopartikel ZnO yang dikeringkan pada temperatur 200 $^{\circ}\text{C}$ dan 600 $^{\circ}\text{C}$ dari pembahasan nanopartikel ZnO di atas. Sifat struktur dari nanopartikel yang akan didispersikan ke dalam fluida dasar (*base fluid*) untuk membuat nanofluida menjadi salah satu faktor penting pada penelitian *heat transfer*. Berdasarkan sifat struktur dari sampel nanopartikel ZnO dengan Td 200 $^{\circ}\text{C}$ dan 600 $^{\circ}\text{C}$ seperti yang telah diketahui pada pembahasan spektroskopi XRD sebelumnya. Kedua sampel tersebut dapat mewakili nanopartikel dengan *grain size* (Td 200 $^{\circ}\text{C}$ = 19 nm; Td 600 $^{\circ}\text{C}$ = 23 nm) yang cukup berbeda untuk memperlihatkan pengaruhnya terhadap sifat nanofluida yang akan digunakan sebagai fluida kerja (*working fluid*) di dalam aplikasi *heat pipe*. Sebelum masuk ke pembahasan mengenai performa nanofluida ZnO di dalam *heat pipe*, karakterisasi termal seperti konduktivitas panas dan *rheology* dari nanofluida akan dibahas terlebih dahulu.

Konduktivitas termal relatif k_R dari sampel nanofluida ZnO untuk seluruh fraksi massa (0.025 – 0.5 wt.%) dapat dilihat pada Gambar 15. Pengukuran konduktivitas termal relatif (k/k_0) diperoleh dengan membandingkan nilai konduktivitas termal antara sampel nanofluida ZnO (k) dengan fluida dasarnya (k_0) (ethylene glycol). Dari hasil data pengamatan nilai k_R (Gambar 15) menunjukkan naiknya sifat konduktivitas termal dengan bertambahnya fraksi massa untuk masing-masing nanofluida yang tersuspensi dengan nanopartikel ZnO Td 200 $^{\circ}\text{C}$ (19 nm) dan Td 600 $^{\circ}\text{C}$ (23 nm). Pada sampel nanofluida ZnO dengan fraksi massa 0.5 wt.% diperoleh $k_R = 1.104$ (10.4%) untuk Td 200 $^{\circ}\text{C}$ dan



Gambar 15. Konduktivitas termal dari sampel nanofluida ZnO untuk seluruh fraksi massa (0.025 – 0.5 wt.%).

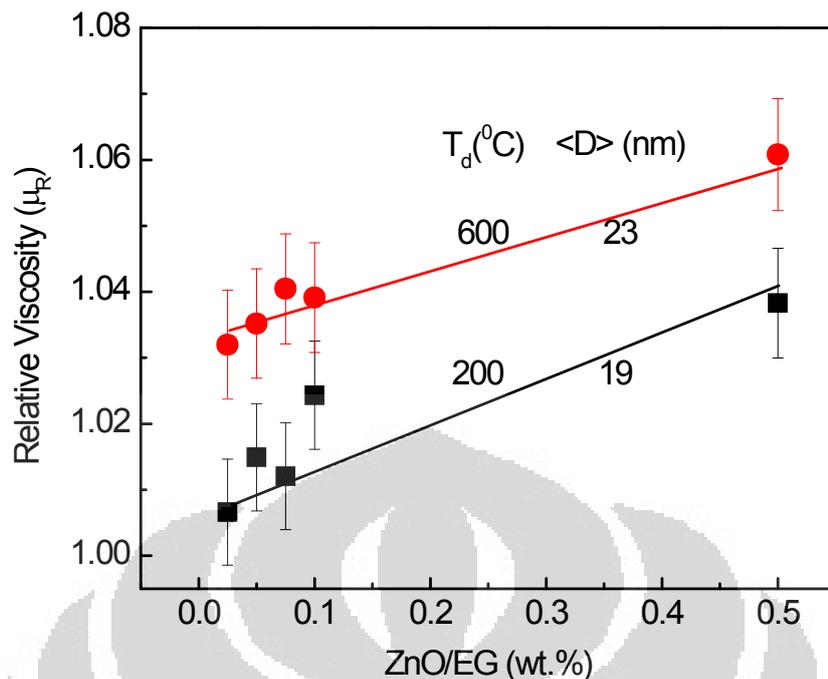
$k_R = 1.148$ (14.8%) untuk $T_d 600^\circ\text{C}$. Tampak dari data tersebut konduktivitas termal pada sampel nanofluida ZnO dengan *grain size* partikel 23 nm menunjukkan kenaikan nilai yang lebih besar daripada sampel nanofluida ZnO dengan *grain size* partikel 19 nm. Perbandingan kenaikan nilai juga terlihat untuk seluruh sampel dari masing-masing fraksi massa (Tabel 3). Selain itu, tampak dari Gambar 15 hubungan antara kenaikan nilai k_R sebagai fungsi dari fraksi massa tidak linier. *Trend* kurva konduktivitas termal relatif yang teramati dari hasil penelitian ini juga menunjukkan fenomena yang sama dari hasil penelitian oleh beberapa peneliti sebelumnya [7, 14-18].

Kenaikan nilai konduktivitas termal dari nanofluida ZnO dengan menggunakan fluida dasar *deionized* (DI) *water* juga diperlihatkan dari hasil pengukuran oleh A.K. Singh [7]. Variasi jumlah nanopartikel ZnO yang didispersikan ke dalam fluida DI *water* antara 0.075 – 0.5%. Sedangkan nanopartikel ZnO diperoleh A.K. Singh [7] dengan mempergunakan metode kimia koloid dengan *grain size* partikel rata-rata berukuran 15.4 nm. Nilai yang diperoleh pada temperatur 30°C untuk sampel nanofluida ZnO dengan *loading* 0.075% sebesar 0.53 W/mK dan 0.5% sebesar 0.62 W/mK. Dari data tersebut dapat dilihat kenaikan nilai terhadap penambahan *loading* nanopartikel ZnO.

Sama halnya dengan *trend* yang ditunjukkan dari hasil pengukuran pada penelitian ini.

Pada hasil penelitian W. Yu dkk. [14] dalam pengukuran terhadap sampel nanofluida ZnO/EG dengan variasi fraksi volum rendah (0.2 – 0.7%) dan fraksi volum tinggi (1 – 5%) juga menunjukkan kenaikan nilai κ seperti di dalam penelitian ini. Mereka mendapatkan nanopartikel ZnO secara komersial dengan *grain size* rata-rata antara 10 – 20 nm. Campuran fluida EG dengan nanopartikel ZnO tersebut di aduk dan disonifikasi (40 kHz, 150W) selama 3 jam untuk memperoleh nanofluida ZnO/EG yang stabil. Pengukuran nilai κ menunjukkan kenaikan nilai κ yang lebih tinggi pada fraksi volum rendah dibandingkan dengan fraksi volum tinggi. Hal tersebut mungkin disebabkan karena kenaikan nilai viskositas dari sampel nanofluida ZnO/EG pada fraksi volum tinggi lebih besar dibandingkan dengan kenaikan nilai konduktivitas termalnya. Di dalam hasil eksperimen W. Yu dkk. [14], kenaikan nilai κ pada sampel nanofluida ZnO/EG dengan fraksi volum 3% sebesar 17.5%. Nilai tersebut sedikit lebih besar dibandingkan dengan nilai κ yang diperoleh di dalam penelitian ini (hal ini mungkin disebabkan karena perbedaan satuan fraksi antara wt.% dengan vol.%; jumlah nanopartikel yang didispersikan ke dalam jumlah fluida yang sama pada vol.% lebih besar dibandingkan wt.%). Namun, tetap menunjukkan kenaikan nilai κ yang berdekatan dan menunjukkan *trend* yang sama seperti di dalam penelitian ini. Selain itu, pengaruh sifat viskositas (*rheology*) dari sampel nanofluida ZnO/EG terhadap sifat konduktivitas termal di dalam penelitian ini juga ditunjukkan dari hasil karakterisasi viskositas yang akan dibahas nanti.

Selanjutnya, M. Kole dkk. [39-40] juga telah mengukur konduktivitas termal dari nanofluida ZnO/EG yang disonifikasi selama 60 jam. Nanopartikel ZnO yang mereka peroleh secara komersial mempunyai *grain size* rata-rata sebesar 30 – 40 nm. Seluruh sampel nanofluida dibuat dengan fraksi volum antara 0.5 – 3.75 vol.% di dalam fluida dasar ethylene glycol. Berdasarkan hasil pengukuran κ dengan menggunakan *transient hot wire*, M. Kole dkk. [39-40] memperoleh nilai kenaikan konduktivitas termal relatif sekitar ~ 1.14 (14%) pada fraksi volum 0.5%. Kenaikan nilai κ relatif dengan bertambahnya fraksi volum



Gambar 16. Karakterisasi sifat viskositas dari seluruh sampel nanofluida ZnO/EG pada temperatur ruang.

hingga 3.75% juga tampak dari hasil pengukurannya. Besar kenaikan nilai relatif maksimum yang terukur mencapai $\sim 40\%$ pada fraksi volum 3.75%. Kenaikan nilai relatif yang diperoleh dari penelitian ini pada fraksi massa 0.5% juga memperlihatkan nilai yang hampir mendekati dengan hasil pengukuran M. Kole dkk. [39-40] pada fraksi volum 0.5%.

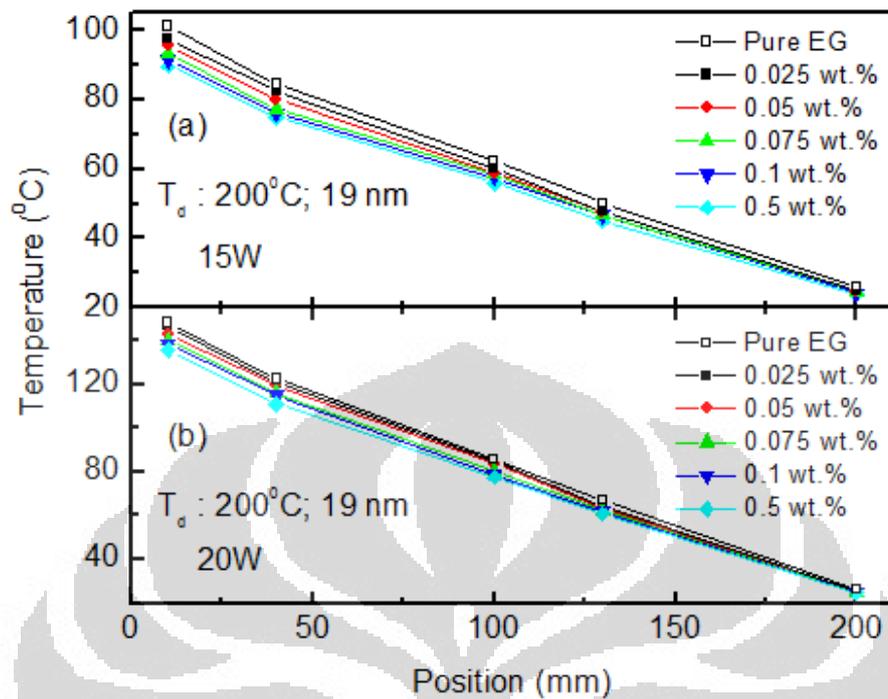
Kenaikan konduktivitas termal yang lebih tinggi pada sampel nanofluida ZnO/EG yang menggunakan *grain size* nanopartikel yang lebih besar dapat dipahami dari beberapa alasan (contoh: interaksi phonon-phonon (*phonon scattering*), *imperfection*, *grain boundary scattering*, *microstructure*, *impurities* [90, 91]). Berdasarkan hasil pengukuran difraksi sinar X, struktur kristal nanopartikel ZnO yang dikeringkan pada temperatur 600°C memiliki *grain size* yang lebih besar begitu juga dengan kristalisasi (*crystallinity*) yang lebih tinggi dibandingkan dengan temperatur pengeringan 200°C . *Grain size* yang lebih besar dapat mengurangi *effective grain boundary* dan mengurangi *phonon scattering*. Sehingga sampel nanopartikel ZnO dengan *grain size* yang lebih besar memiliki sifat konduktivitas termal yang lebih baik. Selain itu, pengaruh temperatur pengeringan terhadap *surface defect* atau *impurity* seperti molekul air yang berada pada permukaan partikel dan spesies grup seperti O-H serta C-H pada kisi kristal

dapat mengurangi sifat konduktivitas termal. Karena ikatan hidroksil antara *cluster* bersifat seperti *grain boundary* yang akan menghambat konduksi termal [92]. Kandungan *surface defect* atau *impurity* tersebut dapat dipelajari dari pengukuran DTA-TGA dan absorpsi inframerah pada pembahasan sebelumnya. Sampel nanopartikel ZnO yang dikeringkan pada temperatur 200⁰C mungkin masih menyisakan spesies grup seperti O-H dan C-H, karena pada temperatur 200⁰C masih berada pada daerah jangkauan endotermik kedua pada kurva DTA-TGA. Sedangkan pada temperatur 600⁰C sudah tidak ada proses yang terjadi. Konsentrasi spesies grup O-H dan C-H juga berkurang dengan bertambahnya temperatur pengeringan seperti yang disebutkan pada pembahasan absorpsi inframerah. Ikatan hidroksil tersebut menunjukkan keberadaan hidrogen di dalam kisi kristal ZnO. Pengaruh hidrogen yang terikat pada matrik kisi juga dapat mengurangi sifat konduktivitas termal [93-95]. Seperti yang telah ditunjukkan oleh hasil perhitungan simulasi Q. Pei dkk. [93] terhadap bahan *graphene hydrogenated*. Ikatan C-C memiliki sifat konduktivitas termal yang lebih baik dibandingkan dengan ikatan C-H. Sedangkan pengaruh *point defect* berupa *oxygen vacancy* memiliki dampak minoritas terhadap sifat konduktivitas termal [96]. Sehingga pada sampel nanopartikel ZnO yang dikeringkan pada temperatur 600⁰C memiliki sifat konduktivitas termal yang lebih baik dibandingkan nanopartikel ZnO yang dikeringkan pada temperatur 200⁰C.

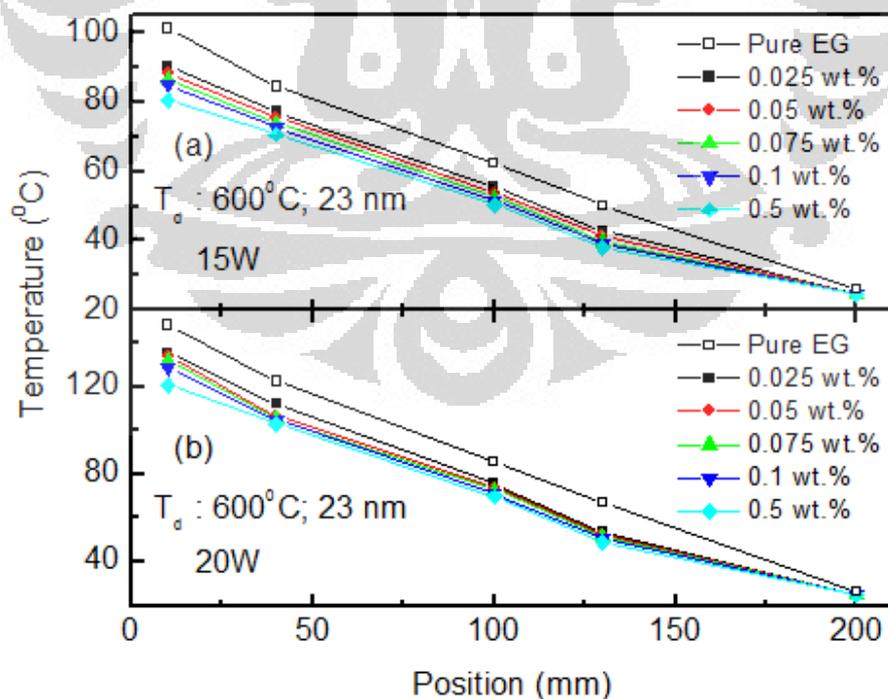
Sebagai fluida kerja pada aplikasi *heat transfer fluids* di dalam alat termal atau sistem seperti *heat pipe*, penukar panas atau sistem pendingin, sifat viskositas dari fluida kerja menjadi salah satu faktor penting dalam *transport property*. Gambar 16 menunjukkan karakterisasi sifat viskositas dari sampel nanofluida ZnO/EG seluruh fraksi massa untuk masing-masing *grain size* partikel. Pada fraksi massa yang sama menunjukkan kenaikan nilai μ_R (viskositas relatif) dan juga untuk penambahan fraksi massa dari seluruh sampel. Hal ini juga menunjukkan bahwa jumlah nanopartikel yang terdispersi di dalam fluida semakin banyak dengan bertambahnya fraksi massa. Viskositas relatif (μ_R) dihitung dengan cara membandingkan nilai viskositas sampel terhadap viskositas fluida dasar EG. Pada fraksi massa rendah (0.025 wt.%) yang sama, nilai μ_R diperoleh sebesar 1.007 (0.7%) untuk *grain size* partikel 19 nm dan sebesar 1.032 (3.2%)

untuk *grain size* partikel 23 nm. Sedangkan pada fraksi massa tinggi (0.5 wt.%) yang sama, nilai μ_R diperoleh sebesar 1.038 (3.8%) dan 1.061 (6.1%), dengan *grain size* partikel 19 nm dan 23 nm secara berturut-turut. *Trend* kenaikan nilai viskositas relatif yang sama juga diperlihatkan dari hasil penelitian oleh beberapa peneliti [14-15, 41-42].

Karakterisasi termal dan sifat *rheology* dari nanofluida ZnO/EG untuk seluruh fraksi massa (0.025 – 0.5 wt.%) serta masing-masing *grain size* (19 dan 23 nm) partikel telah dipelajari dan dibahas sebelumnya. Di dalam aplikasi *heat pipe*, kedua parameter tersebut akan dijadikan sebagai bahan perbandingan terhadap uji performa dari sampel nanofluida ZnO/EG. Adapun *setup* eksperimen untuk percobaan *heat pipe* dapat dilihat pada Gambar 1 di bab 3. *Heat pipe* yang digunakan telah dilengkapi dengan empat lapis *screen mesh-wick* (300 *mesh screen*) yang terbuat dari *stainless steel* dibagian dalam tabung. Kemudian *loading* volum fluida kerja yang dimasukkan ke dalam *heat pipe* sebanyak 80% dari total volum *heat pipe* untuk seluruh percobaan yang dilakukan. *Heat pipe* diletakkan dalam posisi tertidur (*horizontal*) dengan lima buah termokopel tertempel dibagian permukaan dinding *heat pipe* dan dengan posisi seperti yang terlihat pada Gambar 1. Dua buah termokopel terletak pada bagian evaporator dan adiabatik, sedangkan sisanya diletakkan pada bagian kondensor *heat pipe*. Bagian kondensor *heat pipe* dimasukkan ke dalam *cooling chamber* (air pendingin dari *thermostatic circulating bath* bersirkulasi di dalam *cooling chamber*) untuk melepas panas yang dipindahkan dari bagian evaporator, dimana panas yang dilepas dari bagian kondensor *heat pipe* dapat terjadi oleh proses *forced convection*. Temperatur di dalam *cooling chamber* di set pada temperatur 25⁰C terhadap temperatur air pendingin yang dijaga konstan dari TCB. Adapun prosedur percobaan yang dilakukan dimulai dengan menyalahkan *power supply* dan menaikkan suplai *output* tegangan sesuai dengan daya yang dipilih (15 dan 20W). Suplai *output* tegangan tersebut dihubungkan dengan elemen pemanas yang diletakkan pada bagian evaporator *heat pipe* untuk menaikkan temperatur. Kemudian pada saat mulai dinyalakan, temperatur yang terbaca akan bertambah hingga mencapai *steady state* (saturasi). Sedangkan waktu yang dibutuhkan untuk mencapai keadaan saturasi tersebut berkisar antara 30 – 60 menit. Distribusi temperatur



Gambar 17. Distribusi temperatur dinding *heat pipe* untuk seluruh sampel nanofluida ZnO/EG dengan *grain size* partikel 19 nm dan dilakukan pada kedua operasi daya.



Gambar 18. Distribusi temperatur dinding *heat pipe* untuk seluruh sampel nanofluida ZnO/EG dengan *grain size* partikel 23 nm dan dilakukan pada kedua operasi daya.

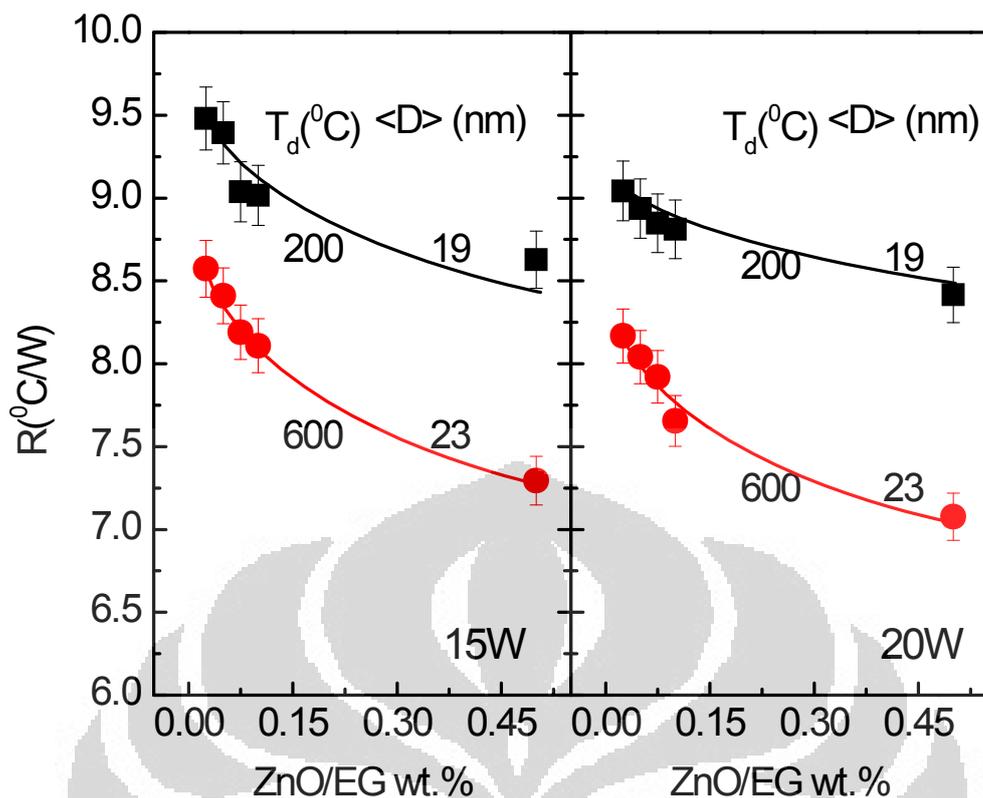
sepanjang *heat pipe* akan diukur dan disimpan sebagai fungsi dari posisi-posisi termokopel yang tertempel pada *heat pipe* (Gambar 1). Daya (15 dan 20W) yang dipilih akan digunakan sebagai besar sumber pemanas pada bagian evaporator *heat pipe*. Sehingga, *heating load* (Q) dan perbedaan temperatur (ΔT) antara bagian evaporator terhadap kondensor *heat pipe* dapat diukur. Begitu pula dengan resistansi termal (R) *heat pipe* dapat dihitung dengan menggunakan persamaan $R = \Delta T/Q$.

Gambar 17 dan 18 menunjukkan distribusi temperatur dinding *heat pipe* untuk seluruh fraksi massa nanofluida ZnO/EG dan untuk masing-masing daya (15 – 20W), serta dengan *grain size* partikel tersuspensi antara 19 dan 23 nm secara berturut-turut. Seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 17a dan 18a (15W), distribusi temperatur dinding *heat pipe* yang terisi dengan fluida kerja ethylene glycol murni adalah 101.2⁰C, 84.5⁰C, 62.4⁰C, 50.2⁰C dan 26.0⁰C, secara berturut-turut dari bagian evaporator sampai ke bagian kondensor *heat pipe*. Setelah penambahan nanopartikel ZnO (*grain size* partikel 19 dan 23 nm) dengan konsentrasi rendah (0.025 wt.%) ke dalam ethylene glycol, temperatur dinding *heat pipe* yang terukur menjadi lebih rendah dibandingkan dengan *heat pipe* yang terisi oleh ethylene glycol murni. Yakni dengan nilai distribusi temperatur sebesar 97.5⁰C hingga 24.8⁰C dan sebesar 90.4⁰C hingga 24.6⁰C untuk *grain size* partikel 19 dan 23 nm, secara berturut-turut. Untuk *heat pipe* yang terisi dengan konsentrasi tinggi (0.5 wt.%), distribusi temperatur dinding yang terukur menjadi sangat lebih rendah dibandingkan dengan ethylene glycol murni. Yaitu sebesar 89.6⁰C hingga 24.2⁰C dan sebesar 80.6⁰C hingga 24.7⁰C untuk *grain size* partikel 19 dan 23 nm, secara berturut-turut (Gambar 17a dan 18a).

Kemudian dari hasil pengukuran distribusi temperatur dinding *heat pipe* untuk ethylene glycol beserta seluruh sampel nanofluida ZnO/EG dengan daya 20W dapat teramati kenaikan temperatur pada bagian evaporator dibandingkan dengan daya 15W, seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 17b dan 18b. Adapun data distribusi temperatur dinding *heat pipe* untuk ethylene glycol murni adalah 148.3⁰C, 122.6⁰C, 86.0⁰C, 67.2⁰C dan 26.4⁰C, secara berturut-turut dari bagian evaporator hingga bagian kondensor. Pada operasi daya 20W ini, distribusi

temperatur dinding *heat pipe* yang terisi dengan sampel nanofluida ZnO/EG 0.025 wt.% (konsentrasi rendah) juga menunjukkan penurunan temperatur pada bagian evaporator *heat pipe*. Berdasarkan temperatur yang terbaca oleh termokopel pada dinding *heat pipe* adalah 146.8°C hingga 25.2°C dan 135.5°C hingga 24.7°C , secara berturut-turut untuk *grain size* partikel 19 dan 23 nm. Penurunan temperatur yang sangat rendah pada bagian evaporator juga dapat teramati dari Gambar 17b dan 18b untuk *heat pipe* dengan fluida kerja dari sampel nanofluida ZnO/EG 0.5 wt.% (konsentrasi tinggi). Data yang terukur dari pengukuran distribusi temperatur dinding *heat pipe* untuk *grain size* partikel 19 dan 23 nm secara berturut-turut adalah 135.9°C hingga 24.6°C dan 120.7°C hingga 24.8°C .

Berdasarkan hasil data pengukuran distribusi temperatur dinding *heat pipe* di atas, penambahan nanopartikel ZnO pada fluida kerja konvensional (ethylene glycol) dapat meningkatkan performa *heat transfer* pada *heat pipe*. Konduktivitas termal yang telah diukur baik dari ethylene glycol murni serta nanofluida ZnO/EG pada konsentrasi rendah (0.025 wt.%) hingga tinggi (0.5 wt.%) menampilkan fenomena kenaikan nilai konduktivitas termal relatif R . Adanya hubungan antara konduktivitas termal fluida kerja dengan performa *heat transfer* pada *heat pipe* dapat diamati dari data pengukuran temperatur pada bagian evaporator. Dimana fluida kerja dengan sifat konduktivitas termal yang tinggi dapat menyerap panas lebih cepat dibandingkan dengan yang rendah, hal ini ditandai dengan menurunnya temperatur pada bagian evaporator *heat pipe* pada besar operasi daya yang sama. Performa *heat transfer* pada *heat pipe* juga dipengaruhi oleh sifat viskositas fluida kerja. Dimana sifat viskositas tersebut berhubungan dengan sifat kapilaritas pada celah sempit (pipa kapiler) yang terdapat di dalam *heat pipe*. Di dalam kasus *heat pipe*, celah sempit tersebut dapat dibuat dengan menggunakan *wick* yang terletak pada bagian dalam dari permukaan *heat pipe* seperti cara kerjanya yang telah dijelaskan pada bab 2. Dalam penelitian ini, *heat pipe* dilengkapi dengan *wick* berjenis struktur *mesh screen* dan memiliki spesifikasi jumlah *mesh* sebanyak 300 *mesh* per inci. Dimana semakin banyak jumlah *mesh* yang digunakan, maka lebar pipa kapiler yang terdapat pada *mesh screen* akan semakin halus. Sehingga sifat kapilaritas pada *heat pipe* juga semakin besar dan berdampak pada meningkatnya performa *heat transfer*. Dikarenakan sifat



Gambar 19. Resistansi termal untuk seluruh data pengukuran distribusi temperatur dinding *heat pipe* yang dioperasikan pada kedua daya.

viskositas pada nanofluida lebih besar dibandingkan dengan fluida dasarnya menyebabkan nanofluida mempunyai spesifikasi yang kurang baik sebagai pendingin dibandingkan fluida dasarnya, tetapi hal tersebut tidak akan menjadi masalah jika dapat mendesain ulang sistem pendingin ataupun *heat exchange* sesuai dengan spesifikasi yang dibutuhkan [41-42]. Selain itu, sifat viskositas suatu fluida juga tergantung dari temperatur lingkungan dimana fluida tersebut digunakan. Jenis fluida yang memiliki viskositas tinggi sangat baik jika digunakan pada lingkungan kerja yang cukup ekstrim seperti lingkungan bersalju ataupun pada *high energy density devices*. Pada penelitian ini pengaruh faktor kenaikan sifat viskositas tidak berdampak besar terhadap *heat transfer* pada pengukuran distribusi temperatur dinding *heat pipe* sebelumnya. Bahkan, dari pengukuran tersebut terlihat bahwa performa sampel nanofluida ZnO/EG dapat menggantikan fluida kerja konvensional seperti fluida dasarnya yaitu ethylene glycol.

Oleh sebab itu, resistansi termal R untuk seluruh pengukuran sampel dan daya telah dihitung agar dapat mendukung hasil dari karakterisasi nanofluida ZnO/EG sebelumnya. Gambar 19 menunjukkan resistansi termal $R(^{\circ}\text{C}/\text{W})$ yang

dihitung dari seluruh data pengukuran distribusi temperatur dinding *heat pipe*. Pada gambar tersebut dapat teramati dengan jelas perbedaan nilai R dari kedua operasi daya yang digunakan (15W dan 20W), nilai R untuk *grain size* partikel berukuran 23 nm mempunyai resistansi termal yang lebih rendah dibandingkan dengan *grain size* partikel berukuran 19 nm. Besar resistansi termal untuk *heat pipe* yang terisi dengan fluida kerja ethylene glycol adalah $9.895\text{ }^{\circ}\text{C/W}$ dan $9.083\text{ }^{\circ}\text{C/W}$ pada kedua operasi daya (15W dan 20W), secara berturut-turut. Pada *heat pipe* yang mengandung sampel nanofluida dengan konsentrasi rendah (0.025 wt.%) menunjukkan penurunan nilai R yakni sebesar $9.480\text{ }^{\circ}\text{C/W}$ dan $9.042\text{ }^{\circ}\text{C/W}$ untuk *grain size* partikel 19 nm serta sebesar $8.574\text{ }^{\circ}\text{C/W}$ dan $8.168\text{ }^{\circ}\text{C/W}$ untuk *grain size* partikel 23 nm, terhadap kedua operasi daya secara berturut-turut. Sedangkan pada *heat pipe* yang mengandung sampel ZnO/EG 0.5 wt.% (konsentrasi tinggi), perbedaan nilai resistansi termal terhadap fluida dasarnya cukup jauh berbeda yaitu sebesar $8.627\text{ }^{\circ}\text{C/W}$ dan $8.416\text{ }^{\circ}\text{C/W}$ untuk *grain size* partikel 19 nm serta sebesar $7.294\text{ }^{\circ}\text{C/W}$ dan $7.076\text{ }^{\circ}\text{C/W}$ untuk *grain size* partikel 23 nm, terhadap kedua operasi daya secara berturut-turut. Dapat diketahui dari perhitungan resistansi termal sebelumnya bahwa R bergantung juga terhadap *grain size* partikel yang digunakan. Selain itu, dapat diamati pada operasi daya yang lebih besar menunjukkan nilai R yang lebih rendah dibandingkan terhadap operasi daya yang lebih kecil. Alasan tentang mengapa nanofluida dapat meningkatkan performa *heat pipe* selain karena sifat termalnya yang lebih baik dibandingkan fluida kerja konvensional yaitu karena adanya hubungan terhadap batas *boiling*. Nanopartikel yang tersuspensi ke dalam fluida dapat menstabilkan *transverse temperature gradient* dari fluida tersebut dan mengurangi batas *boilingnya* karena dapat meningkatkan sifat konduksi efektif fluida di dalam *heat pipe* [19]. Ditambah dengan keberadaan nanopartikel di dalam fluida juga dapat mengurangi ukuran *nucleation size* dari pembentukan *vapor bubble* yang besar dan *non-uniform*. Pembentukan *vapor bubble* tersebut terletak pada *liquid-solid interface* dibagian dalam evaporator *heat pipe* dan menyebabkan penyerapan panas menjadi tidak efektif karena udara yang berada di dalam *vapor bubble* mencegah perpindahan panas secara konduksi dan konveksi [20]. Oleh karenanya, resistansi termal dari *heat pipe* dapat berkurang dengan menambahkan

nanopartikel ke dalam fluida kerja konvensional. Sebagai hasilnya, performa termal yang lebih tinggi dari nanofluida mengindikasikan bahwa nanofluida memiliki potensi untuk menggantikan ethylene glycol konvensional di dalam *screen mesh wick heat pipe*.

Tabel 3. Perubahan nilai R untuk seluruh fraksi massa sampel nanofluida ZnO dari masing-masing *grain size* partikel.

Grain Size (nm)	Konduktivitas Termal Relatif R					
	Fraksi Massa (wt.%)					
	0 (EG)	0.025	0.05	0.075	0.1	0.5
19	1	1.024	1.032	1.045	1.063	1.104
23	1	1.036	1.054	1.076	1.092	1.148

BAB 5

KESIMPULAN

Sampel nanopartikel ZnO yang digunakan di dalam penelitian ini telah berhasil diperoleh dengan mempergunakan metode kimia basah kopresipitasi. Adapun variasi yang dilakukan yaitu terhadap temperatur pengeringan antara lain 100, 200, 400 dan 600⁰C. Karakterisasi komposisi dan struktur dari sampel telah diukur dengan menggunakan EDX dan XRD. Berdasarkan hasil EDX, sinyal-sinyal yang teramati menunjukkan komposisi sampel hanya terdiri dari unsur seng (Zn) dan oksigen (O), serta tidak terdapat sinyal lain yang terdeteksi selain dari unsur-unsur tersebut. Identifikasi pola puncak-puncak difraksi dari pengukuran XRD menunjukkan seluruh sampel nanopartikel ZnO mempunyai struktur dengan fase ZnO hexagonal wurtzite dan tidak terdapat puncak-puncak lain selain fase tersebut. *Grain size* yang diperoleh dengan menggunakan persamaan Scherer untuk seluruh sampel nanopartikel ZnO sebesar 18 – 23 nm pada temperatur pengeringan antara 100 – 600⁰C. Dengan bertambahnya temperatur pengeringan, nilai *strain* yang diperoleh juga semakin berkurang. Pengaruh termal pada sampel *precursor* ZnO telah dipelajari dengan menggunakan spektroskopi DTA-TG. Dari hasil pengukuran DTA memperlihatkan dua titik minimum (proses endotermik) yang disebabkan oleh lepasnya kandungan air (H₂O) yang terdapat pada permukaan partikel serta spesies C-H dan O-H yang terdapat pada kisi kristal ZnO. Pada kurva TG juga menunjukkan dua *stage* pada daerah di kedua titik minimum tersebut. Prosentase massa yang berkurang dari dua *stage* tersebut menunjukkan secara kualitatif banyaknya kandungan air serta spesies C-H dan O-H yang lepas dari sampel. Pengukuran DRS UV-Vis menunjukkan pergeseran ke daerah panjang gelombang yang lebih besar (*red-shift*) dengan bertambahnya temperatur pengeringan. Hal ini menunjukkan nilai energi gap yang diperoleh dengan menerapkan persamaan Kubelka-Munk semakin menurun. Berkurangnya nilai E_g (3.52 – 3.35 eV) berkaitan dengan bertambahnya *grain size* partikel ZnO. Atom hidrogen yang hadir pada sampel nanopartikel ZnO dapat membentuk ikatan dengan spesies grup C-H dan O-H seperti yang telah dideteksi dengan

mempergunakan spektroskopi absorpsi infra merah. Jumlah kandungan dari kedua spesies grup tersebut berkurang dengan bertambahnya temperatur pengeringan, secara tidak langsung juga menunjukkan berkurangnya konsentrasi hidrogen di dalam sampel nanopartikel ZnO. Kandungan atom hidrogen dalam jumlah yang cukup banyak seperti pada sampel yang dikeringkan dengan temperatur 100⁰C menampakkan sinyal paramagnetik yang sangat lemah. Namun, pada sampel yang mendapatkan temperatur pengeringan sebesar 600⁰C menampakkan sinyal paramagnetik yang sangat kuat seperti yang ditunjukkan dari hasil studi ESR. Sinyal paramagnetik pada *g-value* sekitar ~1.96 tersebut bergeser ke arah medan magnet yang lebih besar (nilai *g-value* menjadi lebih kecil) dengan bertambahnya temperatur pengeringan. Selain itu, integrasi area dari sinyal paramagnetik tersebut semakin bertambah besar dengan bertambahnya temperatur pengeringan. Hal ini menunjukkan jumlah *paramagnetic center* di dalam sampel semakin bertambah banyak. Sinyal paramagnetik tersebut dapat timbul disebabkan oleh *oxygen vacancy* (V_{O}^{+}) yang mungkin terdapat di dalam kisi kristal ZnO. Pada temperatur pengeringan rendah (100⁰C), sebagian besar atom hidrogen menempati *oxygen vacancy* pada kisi kristal ZnO sehingga sinyal paramagnetik sangat sulit untuk dideteksi. Dengan bertambahnya temperatur pengeringan, jumlah atom hidrogen yang berada di dalam kisi kristal ZnO semakin berkurang seperti yang didukung dari hasil pengukuran spektroskopi IR. Oleh karena itu, lepasnya atom-atom hidrogen yang menempati V_{O}^{+} tersebut menyebabkan naiknya sinyal paramagnetik yang terdeteksi pada temperatur tinggi (600⁰C).

Selanjutnya, sampel nanofluida ZnO/EG di dalam penelitian ini diperoleh dengan menggunakan metode *two-step process*. Nanopartikel ZnO yang digunakan untuk membuat nanofluida berasal dari sampel yang dikeringkan pada temperatur 200⁰C dengan *grain size* partikel 19 nm dan 600⁰C dengan *grain size* partikel 23 nm. Berdasarkan dari sifat-sifat nanopartikel ZnO yang telah dibahas sebelumnya, kedua sampel nanopartikel ZnO tersebut dapat mewakili pengaruh karakterisasi konduktivitas termal dan viskositas terhadap *grain size* partikel dari sampel nanofluida ZnO/EG yang telah dibuat. Meningkatnya konduktivitas termal dari sampel nanofluida ZnO/EG dapat diamati dengan bertambahnya fraksi massa antara 0.025 – 0.5 wt.%. Kenaikan konduktivitas termal maksimum di dalam

penelitian ini diperoleh dari sampel nanofluida ZnO/EG pada fraksi massa 0.5 wt.% yaitu sebesar 10.4% untuk *grain size* partikel 19 nm dan sebesar 14.8% untuk *grain size* partikel 23 nm. Prosentase kenaikan nilai tersebut berdasarkan hasil perbandingan terhadap nilai fluida dasarnya yaitu ethylene glycol (EG). Kemudian dari hasil pengukuran viskositas juga menampakkan kenaikan dengan bertambahnya fraksi massa terhadap nilai viskositas dari ethylene glycol. Dengan bertambahnya *grain size* partikel menunjukkan kenaikan konduktivitas termal menjadi lebih besar walaupun pada fraksi massa yang sama, *trend* yang sama juga ditunjukkan dari pengukuran sifat viskositas. Pada uji performa *heat transfer*, seluruh sampel nanofluida ZnO/EG digunakan sebagai fluida kerja di dalam *heat pipe*. Pengujian *heat pipe* dioperasikan pada daya 15W dan 20W. Berdasarkan pengukuran distribusi temperatur dinding *heat pipe* dari seluruh sampel diperoleh resistansi termal paling kecil adalah sampel NF ZnO/EG dengan fraksi massa 0.5 wt.% yaitu sebesar 8.627 °C/W dan 8.416 °C/W untuk *grain size* partikel 19 nm serta sebesar 7.294 °C/W dan 7.076 °C/W untuk *grain size* partikel 23 nm, pada operasi daya sebesar 15W dan 20W secara berturut-turut. Pengaruh *grain size* partikel pada uji performa *heat transfer* tersebut juga didukung dari hasil pengukuran konduktivitas termal dan viskositas sebelumnya. Berdasarkan hasil data pengamatan di atas, nanofluida yang dibuat dengan menggunakan nanopartikel ZnO dapat menggantikan ethylene glycol ataupun mungkin fluida konvensional lainnya sebagai fluida kerja pada sistem *heat transfer*.

DAFTAR REFERENSI

- [1] Rupasinghe, R.A.T.P. (2011). Dissolution and aggregation of zinc oxide nanoparticles at circumneutral pH; a study of size effects in the presence and absence of citric acid. Thesis of Master Science Degree in Chemistry. The University of Iowa, Iowa: 78 hlm.
- [2] Ashe, B. (2011). A detail investigation to observe the effect of zinc oxide and silver nanoparticles in biological system. Thesis of Master of Technology Degree in Biotechnology and Medical Engineering. National Institute of Technology Rourkela, India, Orissa: 110 hlm.
- [3] Ischenko, V., Polarz, S., Grote, D., Stavarache, V., Fink, K., Driess, M. (2005). Zinc Oxide nanoparticles with defects. *Adv. Func. Mat.*, 15, 1945-1954.
- [4] Sharma, P.K., Pandey, A.C., Zolnierkiewicz, G., Guskos, N., Rudowicz, C. (2009). Relationship between oxygen defects and the photoluminescence property of ZnO nanoparticles: a spectroscopic view. *J. Applied Physics*, 106, 094314.
- [5] Gondal, M.A., Drmosh, Q.A., Yamani, Z.H., Saleh, T.A. (2009). Synthesis of ZnO₂ nanoparticles by laser ablation in liquid and their annealing transformation into ZnO nanoparticles. *Applied Surface Science*, 256, 298-304.
- [6] Aneesh, P.M., Vanaja, K.A., dan Jayaraj, M.K. (2007). Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method. *Nanophotonic Materials*, 6639, 66390J.
- [7] Singh, A.K. (2010). Synthesis, characterization, electrical and sensing properties of ZnO nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, 21, 609-613.
- [8] Strizhak, P.E., Didenko, O.Z., dan Kosmambetova, G.R. (2008). Synthesis and characterization of ZnO/MgO solids prepared by deposition preformed colloidal ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 62, 4094-4096.

- [9] Hu, Y. dan Chen, H.J. (2008). Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from a hydrothermal process. *J. Nanoparticles Research*, 10, 401-407.
- [10] Hammad, T.M., Salem, J.K., dan Harrison, R.G. (2010). The influence of annealing temperature on the structure, morphologies and optical properties of ZnO nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, 47, 335-340.
- [11] Kleinwechter, H., Janzen, C., Knipping, J., Wiggers, H., Roth, P. (2002). Formation and properties of ZnO nanoparticles from gas phase synthesis processes. *J. Materials Science*, 37, 4349-4360.
- [12] Hosono, E., Fujihara, S., Kimura, T., Imai, H. (2004). Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles. *J. Sol-Gel Science and Technology*, 29, 71-79.
- [13] Yu, J., Li, C., dan Liu, S. (2008). Effect of PSS on morphology and optical properties of ZnO. *J. Coll. and Interface Science*, 326, 433-438.
- [14] Yu, W., Xie, H., Chen, L., Li, Y. (2009). Investigation of thermal conductivity and viscosity of ethylene glycol based ZnO nanofluid. *Thermochimica Acta*, 491, 92-96.
- [15] Raykar, V.S. dan Singh, A.K. (2010). Thermal and rheological behavior of acetylacetone stabilized ZnO nanofluids. *Thermochimica Acta*, 502, 60-65.
- [16] Das, S.K., Putra, N., Thiesen, P., Roetzel, W. (2003). Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids. *J. Heat Transfer*, 125, 567-574.
- [17] Murshed, S.M.S., Leong, K.C., dan Yang, C. (2005). Enhanced thermal conductivity of TiO₂-water based nanofluids. *Int. J. Thermal Sciences*, 44, 367-373.
- [18] Prasher, R., Evans, W., Meakin, P., Fish, J., Phelan, P., Keblinski, P. (2006). Effect of aggregation on thermal conduction in colloidal nanofluids. *Applied Physics Letter*, 89, 143119.

- [19] Kang, S.W., Wei, W.C., Tsai, S.H., Yang, S.Y. (2006). Experimental investigation of silver nanofluid on heat pipe thermal performance. *Applied Thermal Engineering*, 26, 2377-2382.
- [20] Tsai, C.Y., Chien, H.T., Ding, P.P., Chan, B., Luh, T.Y., Chen, P.H. (2004). Effect of structural character of gold nanoparticles in nanofluid on heat pipe thermal performance. *Materials Letters*, 58, 1461-1465.
- [21] Cao, G. (2004). *Nanostructures and Nanomaterials*. 1th ed. Imperial College Press.
- [22] Panwar, R.S. (2009). Preparation of modified ZnO nanoparticles by sol-gel process and their characterization. Thesis of Master of Technology Degree in Material Science and Engineering. Thapar University, Patiala: 71 hlm.
- [23] Behera, J.K. (2009). Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles. Thesis of Master Science Degree in Physics. National Institute of Technology Rourkela, India, Orissa: 35 hlm.
- [24] <http://www.ing.unitn.it/>
- [25] Lin, Y.J., Xu, X.Y., Huang, L., Evans, D.G., Li, D.Q. (2009). Bactericidal properties of ZnO-Al₂O₃ composites formed from layered double hydroxide precursors. *J. Material Science: Material Medicine*, 20, 591-595.
- [26] Gluba, M.A., Friedrich, F., Lips, K., Nickel, N.H. (2008). ESR investigations on hydrogen-induced hyperfine splitting features in ZnO. *Superlattices and Microstructures*, 43, 24-27.
- [27] Vlasenko, L.S. (2009). Point defects in ZnO: electron paramagnetic resonance study. *Physica B*, 404, 4774-4778.
- [28] Carlos, W.E., Glaser, E.R., dan Look, D.C. (2001). Magnetic resonance studies of ZnO. *Physica B*, 308-310, 976-979.
- [29] Yu, B., Zhu, C., Gan, F., Huang, Y. (1998). Electron spin resonance properties of ZnO microcrystallites. *Materials Letters*, 33, 247-250.
- [30] Van de Walle, C.G. (2000). Hydrogen as a cause of doping in Zinc Oxide. *Phys. Rev. Lett.*, 85, 1012-1015.

- [31] Schneider, J., Rauber, A., dan Naturforsch, Z. (1961). A16, 712.
- [32] Schulz, M. (1975). *Phys. Status Solidi*, A27, K5.
- [33] Block, D., Herve, A., Cox, R.T. (1982). Optically detected magnetic resonance and optically detected ENDOR of shallow indium donors in ZnO. *Phys. Rev. B*, 25, 6049.
- [34] Garces, N.Y., Wang, L., Bai, L., Giles, N.C., Halliburton, L.E., Cantwell, G. (2002). Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals. *Applied Physics Letters*, 81, 622.
- [35] Eastman, J.A., Choi, S.U.S., Li, S., Yu, W., Thompson, L.J. (2001). Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 78, 6, 718-720.
- [36] Choi, S.U.S. (1995). Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *ASME, FED*, 231, 99.
- [37] Putra, N., Septiadi, W.N., Rahman, H., Irwansyah, R. (2012). Thermal performance of screen mesh wick heat pipes with nanofluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*, xx, xx-xx.
- [38] Bunn, C.W. (1935). The lattice-dimensions of zinc oxide. *Proc. Phys. Soc. London*, 47, 835.
- [39] Kole, M. dan Dey, T.K. (2012). Effect of prolonged ultrasonication on the thermal conductivity of ZnO-ethylene glycol nanofluids. *Thermochimica Acta*, 535, 58-65.
- [40] Kole, M. dan Dey, T.K. (2012). Investigations on the pool boiling heat transfer and critical heat flux of ZnO-ethylene glycol nanofluids. *Applied Thermal Engineering*, 37, 112-119.
- [41] Prasher, R., Song, D., Wang, J., Phelan, P. (2006). Measurements of nanofluid viscosity and its implications for thermal applications. *Applied Physics Letters*, 89, 133108.
- [42] Garg, J., Poudel, B., Chiesa, M., Gordon, J.B., Ma, J.J., Wang, J.B. Ren, Z.F., Kang, Y.T., Ohtani, H., Nanda, J., McKinley, G.H., Chen, G. (2008). Enhanced thermal conductivity and viscosity of copper

- nanoparticles in ethylene glycol nanofluid. *J. Applied Physics*, 103, 074301.
- [43] Lemine, O.M., Alyamani, A., dan Bououdina, M. (2008). Effect of milling time on the formation of nanocrystalline ZnO. *Int. J. Nanotechnology and Applications*, 2, 2, 161-165.
- [44] Garcia, M.A., Merino, J.M., Pinel, E.F., Quesada, A., Venta, J., Gonzales, M.L.R., Castro, G.R., Crespo, P., Llopis, J., Gonzalez-Calbet, J.M., Hernando, A. (2007). Magnetic properties of ZnO nanoparticles. *Nano Letters*, 7, 6, 1489-1494.
- [45] Chandrappa, K.G., Venkatesha, T.V., Vathsala, K., Shivakumara, C. (2010). A hybrid electrochemical-thermal method for the preparation of large ZnO nanoparticles. *J. Nanoparticles Research*, 12, 2667-2678.
- [46] Scepanovic, M., Grujic-Brojcin, M., Vojisavljevic, K., Sreckovic, T. (2011). Defect induced variation in vibrational and optoelectronic properties of nanocrystalline ZnO powders. *J. Applied Physics*, 109, 034313.
- [47] Baruwati, B., Kumar, D.K., dan Manorama, S.V. (2006). Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: a competitive sensor for LPG and EtOH. *Sensors and Actuators B*, 119, 676-682.
- [48] Zheng, Y., Chen, C., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., Wei, K., Zhu, J., Zhu, Y. (2007). Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: correlation between structure and property. *Inorganic Chemistry*, 46, 6675-6682.
- [49] Hernandez, A., Maya, L., Sanchez-Mora, E., Sanchez, E.M. (2007). Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxide ZnO-Fe₂O₃. *J. Sol-Gel Science Technology*, 42, 71-78.
- [50] Prakoso, S.P. dan Saleh, R. (2011). Hydrogen incorporation in undoped ZnO nanoparticles. *W. J. Condensed Matter Physics*, 1, 130-136.

- [51] Yang, J., Liu, X., Yang, L., Wang, Y., Zhang, Y., Lang J., Gao, M., Feng, B. (2009). Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of ZnO nanoparticles. *J. Alloys and Compounds*, 477, 632-635.
- [52] Yang, J., Liu, X., Yang, L., Wang, Y., Zhang, Y., Lang, J., Gao, M., Wei, M. (2009). *J. Alloys and Compounds*, 485, 743-746.
- [53] Rautio, J., Peramaki, P., Honkamo J., Jantunen, H. (2009). Effect of synthesis method variables on particle size in the preparation of homogeneous doped nano ZnO material. *Microchemical Journal*, 91, 272-276.
- [54] Saleh, R., Munisa, M., dan Beyer, W. (2003). IR absorption in a-SiC:H films prepared by DC sputtering. *Thin Solid Films*, 426, 117-123.
- [55] Joseph, D.M., Balagopal, R., Hicks, R.F., Sadwick, L.P., Wang, K.L. (1988). Observation of carbon incorporation during GaAs growth by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 53, 2203-2204.
- [56] Manasreh, M.O., Baranowski, J.M., Pakula, K., Jiang, H.X., Lin, J. (1999). Localized vibrational mode of carbon-hydrogen complexes in GaN. *Applied Physics Letters*, 75, 659-661.
- [57] Lavrov, E.V. (2003). Infrared absorption spectroscopy of hydrogen-related defects in ZnO. *Physica B*, 340-342, 195-200.
- [58] Du, M.H. dan Biswas, K. (2011). Anionic and hidden hydrogen in ZnO. *Physical Review Letters*, 106, 115502.
- [59] Karazhanov, S.Z., Marstein, E.S., dan Holt, A. (2009). Hydrogen complexes in Zn deficient ZnO. *J. Applied Physics*, 105, 033712.
- [60] Wardle, M.G., Goss, J.P., dan Briddon, P.R. (2005). Theory of Fe, Co, Ni, Cu, and their complexes with hydrogen in ZnO. *Physical Review B*, 72, 155108.
- [61] Zhang, S.B., Wei, S.H., dan Zunger, A. (2001). Intrinsic *n*-type versus *p*-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Physical Review B*, 63, 075205.

- [62] Moosavi, M., Goharshadi, E.K., dan Youssefi, A. (2010). Fabrication, characterization, and measurement of some physicochemical properties of ZnO nanofluids. *Int. J. Heat and Fluid Flow*, 31, 599-605.
- [63] Yogamalar, R., Srinivasan, R., Vinu, A., Ariga, K., Bose, A.C. (2009). X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles. *Solid State Communications*, 149, 1919-1923.
- [64] Naeem, M., Hasanain, S.K., dan Mumtaz, A. (2008). Electrical transport and optical studies of ferromagnetic cobalt doped ZnO nanoparticles exhibiting a metal-insulator transition. *J. Phys.: Condensed Matter*, 20, 025210.
- [65] Ping, C., Yuming, Z., Yimen, Z., Hui, G. (2009). ESR characters of intrinsic defects in epitaxial semi-insulating 4H-SiC illuminated by Xe light. *J. Semiconductors*, 30, 12, 123002.
- [66] KD2 Manual e-book.
- [67] Cannon Instrument Company. (2012). *Cannon-Fenske Routine Viscometers*. <http://www.cannoninstrument.com/cfr.htm>
- [68] Cui, J.B., Daghlain, C.P., Gibson, U.J., Pusche, R., Geithner, P., Ley, L. (2005). Low-temperature growth and field emission of ZnO nanowire arrays. *J. Applied Physics*, 97, 044315.
- [69] Cui, J., Zeng, Q., dan Gibson, U.J. (2006). Synthesis and magnetic properties of Co-doped ZnO nanowires. *J. Applied Physics*, 99, 08M113.
- [70] Ramakanth, K. (2007). *Basic of X-ray Diffraction and its Application*. New Delhi: I.K. International Publishing House Pvt. Ltd.
- [71] Ungar, T. (2007). Characterization of nanocrystalline materials by X-ray profile analysis. *J. Materials Science*, 42, 1584-1593.
- [72] <http://www.mincrust.com>
- [73] <http://www.ing.unitn.it/>
- [74] Kim, W.J., Leem, J.H., Han, M.S., Park, I.W., Ryu, Y.R., Lee, T.S. (2006). Crystalline properties of wide band gap BeZnO films. *J. Applied Physics*, 99, 096104.

- [75] Ji, Z., Zhao, S., Wang, C., dan Liu, K. (2005). ZnO nanoparticle films prepared by oxidation of metallic zinc in H_2O_2 solution and subsequent process. *Material Science Engineering B*, 117, 63-66.
- [76] Rezende, C.P., Silva, J.B., Mohallem, N.D.S. (2009). Influence of drying on the characterization of Zinc Oxide nanoparticles. *Brazilian J. Phys.*, 39, 1A, 248-251.
- [77] Li, M., Hari-Bala, Lv, X., Ma, X., Sun, F., Tang, L., Wang, Z. (2007). Direct synthesis of monodispersed ZnO nanoparticles in an aqueous solution. *Materials Letters*, 61, 690-693.
- [78] Jung, D. (2010). Synthesis and characterization of transition metal-doped ZnO. *Solid State Sciences*, 12, 466-470.
- [79] Manzoor, U., Islam, M., Tabassam, L., Rahman, S.U. (2009). Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles synthesized by coprecipitate method. *Physica E*, 41, 1669-1672.
- [80] Xie, W. dan Huang, X. (2006). Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. *Catalysis Letters*, 107, 53-59.
- [81] Das, J., Evans, I.R., dan Khushalani, D. (2009). Zinc glycolate: a precursor to ZnO. *Inorganic Chemistry*, 48, 3508-3510.
- [82] Bovet, C. dan Barron, A.R. (2012). EPR spectroscopy: an overview. <http://cnx.org/content/m22370/latest/>
- [83] Garoff, S. dan Luokkala, B. (2012). *Modern Physics Laboratory*. http://www-meg.phys.cmu.edu/physics_33340/experiments/
- [84] Kasai, P.H. (1963). Electron spin resonance studies of donors and acceptors in ZnO. *Phys. Review*, 130, 989.
- [85] Hausmann, A. and Schallenberger, B. (1978). Interstitial oxygen in zinc oxide single crystals. *Z. Physik B*, 31, 269.
- [86] Ogata, K., Komuro, T., Hama, K., Koike, K., Sasa, S., Inoue, M., Yano, M. (2004). Control of chemical bonding of the ZnO surface grown by molecular beam epitaxy. *Applied Surface Science*, 237, 348.

- [87] Coppa, B.J., Davis, R.F., dan Nemanich, R.J. (2003). Gold schottky contacts on oxygen plasma-treated, n-type ZnO (0001). *Applied Physics Letters*, 82, 400.
- [88] Hofmann, D.M., Hofstaetter, A., Leiter, F., Zhou, H., Henecker, F., Meyer, B.K., Orlinskii, S.B., Schmidt, J., Baranov, P.G. (2002). Hydrogen: a relevant shallow donor in zinc oxide. *Phys. Rev. Lett.*, 88, 045504.
- [89] Pfisterer, D., et.al. (2006). Intrinsic and extrinsic point-defects in vapor transport grown ZnO bulk crystals. *Physica B*, 376-377, 767-770.
- [90] Kim, J.G., Kim, Y.H., Lee, K.M., Sohn, H.C., Choi, D.J. (2012). Changes in thermal conductivity and bandgap of SiC single crystals in accordance with thermal stress. *Thermochimica Acta*. xx. xx-xx.
- [91] Alam, M.N.A. dan Ramana, C.V. (2012). Structure and thermal conductivity of yttria-stabilized hafnia ceramic coating grown on nickel-based alloy. *Ceramics International*, 38, 2957-2961.
- [92] Bharathi, A.K., Kamat, A., dan Duin, A.C.T. (2012). Study of effect of water vapor and mechanical strain on thermal conductivity of zinc oxide using the ReaxFF reactive force field. *Computational and Theoretical Chemistry*, 987, 71-76.
- [93] Pei, Q.X., Sha, Z.D., dan Zhang, Y.W. (2011). A theoretical analysis of thermal conductivity of hydrogenated graphene. *Carbon*, 49, 4752-4759.
- [94] Attaf, N., Aida, M.S., dan Hadjeris, L. (2001). Thermal conductivity of hydrogenated amorphous silicon. *Solid State Communications*, 120, 525-530.
- [95] Talaei, Z., Mahjoub, A.R., Rashidi, A.M., Amrollahi, A., Meibodi, M.E. (2011). The effect of functionalized group concentration on the stability and thermal conductivity of carbon nanotube fluid as heat transfer media. *Int. Communications in Heat and Mass Transfer*, 38, 513-517.

- [96] Qu, Z., Sparks, T.D., Pan, Wei., Clarke, D.R. (2011). Thermal conductivity of the gadolinium calcium silicate apatites: effect of different point defect types. *Acta Materialia*, 59, 3841-3850.

