

KRISTALINITAS DAN UKURAN NANOPARTIKEL ZnO YANG DIKALSINASI PADA TEMPERATUR 100°C dan 200°C

Alfian Hernowo dan Iis Nurhasanah

Departemen Fisika, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro, Semarang

E-mail: alfian.hernowo@gmail.com

Received: 28 Agustus 2019; revised: 19 September 2019; accepted: 20 September 2019

ABSTRACT

The purpose of this research is to analyze a crystalinity and size of zinc oxide (ZnO) nanoparticles. ZnO nanoparticles were synthesized using precipitation method followed by ultrasonic radiation. Precipitation products were calcined at temperature of 100°C and 200°C. ZnO nanoparticles were characterized using X-Ray Diffractometer (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). The XRD pattern showed formation of ZnO nanoparticles with wurtzite hexagonal structure. ZnO nanoparticles with crystalinity higher than 50% was obtained at calcination temperature of 200°C. ZnO nanoparticles composed by a collection of crystallites that form spherical particle with size in the range 150–250 nm.

Keywords: zinc oxide, nanoparticles, precipitation, crystal structure, crystalinity

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan menganalisis kristalinitas dan ukuran nanopartikel zinc oxide (ZnO). Nanopartikel ZnO disintesis menggunakan metode presipitasi yang diikuti dengan radiasi ultrasonik. Produk presipitasi dikalsinasi pada temperatur 100°C dan 200°C. Nanopartikel ZnO dikarakterisasi menggunakan X-Ray Diffractometer (XRD) dan Scanning Electron Microscope (SEM). Pola XRD menunjukkan pembentukan nanopartikel ZnO dengan struktur kristal wurtzite. Nanopartikel ZnO dengan kristalinitas lebih dari 50% diperoleh pada temperatur kalsinasi 200°C. Temperatur kalsinasi pada 100°C dan 200°C tidak memberikan perbedaan signifikan terhadap ukuran kristal nanopartikel ZnO. Citra SEM menggambarkan nanopartikel ZnO tersusun oleh kumpulan kristal yang membentuk partikel bulat (spheris) dengan ukuran dominan dalam rentang 150–250 nm.

Kata kunci: zinc oxide, nanopartikel, presipitasi, struktur kristal, kristalinitas

PENDAHULUAN

ZnO merupakan semikonduktor oksida logam yang memiliki celah pita energi 3,37 eV, kemampuan oksidasi yang kuat, stabilitas kimia yang baik, piezoelektrik, dan emisi ultraviolet yang kuat dengan energi ikat eksiton 60 meV lebih besar dari energi termal pada temperatur ruang [1]. Dengan karakteristik tersebut, ZnO banyak digunakan dalam berbagai aplikasi, seperti sensor biokimia [2], sensor gas [3], agen

anti-bakteri [4], fotokatalis [5], transistor [6], dan dioda pemancar cahaya (LED) [7].

Keberhasilan aplikasi ZnO ditentukan oleh mikrostrukturnya seperti: kristalinitas dan ukuran partikel. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa kristalinitas dan ukuran partikel mempengaruhi kemampuan aktivitas fotokatalis nanopartikel ZnO [8], mempengaruhi sensitivitas nanopartikel ZnO terhadap gas yang digunakan sebagai sensor [9], mempengaruhi biokompatibilitas atau

biokonjugasi nanopartikel ZnO sebagai agen antibakteri [10], mempengaruhi kemampuan mobilitas pembawa muatan serta stabilitas kimia dan termal nanomaterial ZnO [11], dan mempengaruhi toksisitas dan interaksi antara nanopartikel ZnO dengan lingkungannya [12].

Nanopartikel ZnO dapat memiliki kristalinitas dan ukuran kristal beragam, bergantung pada metode dan parameter sintesisnya. Presipitasi merupakan metode sintesis konvensional yang sederhana, ekonomis, dan mampu menghasilkan nanopartikel untuk produksi skala besar [13]. Akan tetapi, metode presipitasi membutuhkan temperatur kalsinasi yang tinggi dan waktu yang lama dalam pembentukan nanopartikel [14]. Nanopartikel kristalin ZnO dapat diperoleh pada temperatur kalsinasi 450°C [13], 500°C [15] dan 600°C selama 4 jam [16].

Pemberian radiasi ultrasonik pada proses sintesis menggunakan metode presipitasi dapat mempercepat reaksi, sehingga kristalin ZnO dapat diperoleh dengan kalsinasi pada temperatur yang lebih rendah [17]. Pada penelitian ini nanopartikel ZnO disintesis menggunakan metode presipitasi yang diikuti dengan pemberian radiasi ultrasonik dan dikalsinasi pada temperatur 100 °C dan 200°C. Selanjutnya dianalisis pengaruh temperatur kalsinasi terhadap kristalinitas dan ukuran nanopartikel ZnO.

METODE PENELITIAN

Sintesis Nanopartikel ZnO

Nanopartikel ZnO disintesis menggunakan metode presipitasi dengan melarutkan $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ke dalam 100 mL *demineralized water* pada suhu ruang. Larutan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* diiringi dengan pemberian ammonium hidroksida 3 M sampai diperoleh larutan dengan pH 10. Selanjutnya, larutan diradiasi dengan gelombang ultrasonik selama 30 menit.

Larutan didiamkan selama 2 jam, dicuci dan disaring. Kemudian dilakukan kalsinasi pada temperatur 100°C dan 200°C selama 3 jam.

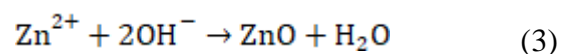
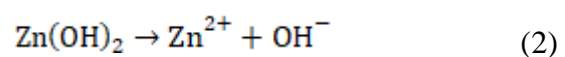
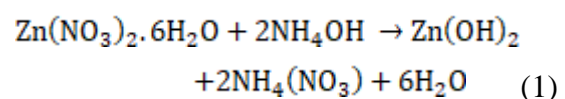
Karakterisasi Nanopartikel ZnO

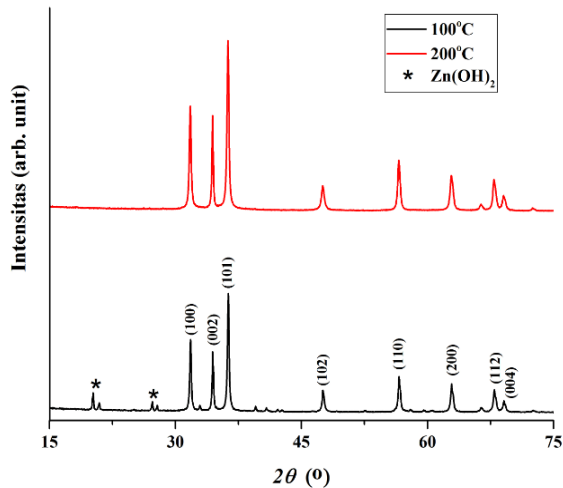
Nanopartikel yang disintesis pada temperatur kalsinasi 100°C dan 200°C dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD) untuk mengetahui struktur kristal dan kristalinitas; dan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk mengamati bentuk dan mengestimasi ukuran nanopartikel ZnO.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-X nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada temperatur 100°C dan 200°C. Nanopartikel ZnO dengan kalsinasi 100°C dan 200°C menunjukkan puncak-puncak difraksi dengan intensitas tinggi pada sudut (2θ) sebesar 31,6°, 34,3°, dan 36,1° yang berkaitan dengan bidang-bidang [100], [002], dan [101]. Puncak-puncak lainnya dengan intensitas yang lebih rendah terletak pada 47,5°, 56,5°, 62,8°, 67,9°, dan 72,6° yang berkaitan dengan bidang-bidang [102], [110], [200], [112], dan [004]. Puncak-puncak difraksi tersebut menunjukkan puncak-puncak difraksi struktur kristal heksagonal *wurtzite*.

Namun demikian, pada pola XRD nanopartikel ZnO yang dikalsinasi 100°C teramati puncak $Zn(OH)_2$. Pembentukan nanopartikel ZnO melalui proses presipitasi melibatkan beberapa reaksi yang dituliskan pada persamaan reaksi berikut [18].





Gambar 1. Pola difraksi sinar-X nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada temperatur 100°C dan 200°C.

Penambahan amonium hidroksida ke dalam larutan *zinc nitrate hexahydrate* akan membentuk endapan $Zn(OH)_2$. Selanjutnya, $Zn(OH)_2$ akan teroksidasi menjadi ion Zn^{2+} . Proses pembentukan ikatan Zn-O dan kristalisasi ZnO terjadi saat proses kalsinasi yang dipengaruhi oleh temperatur kalsinasi. Dalam hal ini, dapat dikatakan bahwa temperatur kalsinasi 100°C belum menghasilkan nanopartikel ZnO secara sempurna. Berbeda halnya dengan pola XRD untuk temperatur kalsinasi 200°C, tidak tampak puncak yang bersesuaian dengan unsur lain, seperti $Zn(OH)_2$. Dengan demikian, temperatur kalsinasi 200°C mendorong pembentukan ikatan Zn-O diantara unsur-unsur penyusun ZnO. Fenomena ini juga diamati dalam penelitian Umar dkk [8].

Pola difraksi nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada 200°C menunjukkan puncak-puncak difraksi dengan intensitas lebih tinggi dibandingkan dengan nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada 100°C. Intensitas difraksi yang tinggi mengindikasikan kristalinitas yang baik [19]. Kristalinitas dapat dihitung menggunakan Persamaan (4).

$$X_c = \frac{A_{cr}}{A_{sample}} \quad (4)$$

dengan X_c adalah derajat kristalinitas, A_{cr} adalah luas total puncak-puncak difraksi kristalin dan A_{sample} adalah luas total seluruh puncak difraksi sampel [20]. Perhitungan memberikan kristalinitas 38,05% untuk nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada 100°C dan kristalinitas 53,87% untuk nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada 200°C. Hasil tersebut menunjukkan bahwa temperatur kalsinasi 200°C menghasilkan nanopartikel ZnO dengan kristalinitas lebih baik dibandingkan dengan yang dikalsinasi pada 100°C.

Selanjutnya, struktur kristal nanopartikel ZnO yang terbentuk dapat ditentukan dari parameter kisi (a) dan (c) yang dihitung menggunakan persamaan (5).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

dengan h , k , dan l adalah indeks Miller, d adalah jarak antar kisi, a dan c adalah parameter kisi dan λ adalah panjang gelombang sinar-X (1,5406 Å) [21]. Dengan menggunakan puncak difraksi pada indeks Miller [100] dan [002] didapatkan Persamaan (6) dan Persamaan (7).

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (6)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (7)$$

Nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada 100°C memiliki parameter kisi $a = 3,249$ Å dan $c = 5,205$ Å, sedangkan nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada 200°C memiliki parameter kisi $a = 3,253$ Å dan $c = 5,210$ Å. Parameter kisi tersebut bersesuaian dengan parameter kisi *wurtzite* bulk ZnO, yaitu $a = 3,249$ Å dan $c = 5,206$ Å. Kalsinasi pada temperatur 200°C menyebabkan pembesaran parameter kisi dari nilai parameter kisi ZnO pada ukuran *bulk*-nya.

Selain digunakan untuk menentukan struktur kristal, data difraksi juga digunakan untuk mengestimasi ukuran

kristal dan regangan kisi menggunakan grafik Williamson-Hall. Grafik tersebut diperoleh dengan memasukkan nilai FWHM setiap puncak ke Persamaan (8).

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\sigma \sin \theta \quad (8)$$

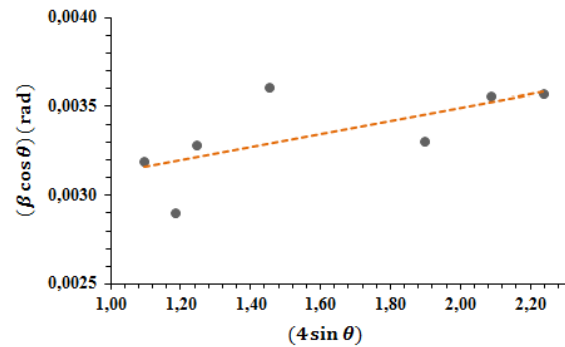
dengan D adalah ukuran kristal, K adalah konstanta ($K = 0,9$), λ adalah panjang gelombang sinar-X ($1,5406 \text{ \AA}$), β adalah nilai FWHM dalam radian dan σ adalah regangan kisi [1]. Ukuran kristal ditentukan dari titik potong pada sumbu-y dan regangan kisi (σ) ditentukan dari kemiringan persamaan garis lurus [22].

Gambar 2 menunjukkan grafik Williamson-Hall nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada 100°C dan 200°C . Grafik Williamson-Hall memberikan nilai ukuran kristal sebesar $50,07 \text{ nm}$ dan regangan kisi sebesar 4×10^{-4} untuk nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada 100°C , sedangkan ukuran kristal sebesar $52,49 \text{ nm}$ dan regangan kisi sebesar 9×10^{-4} untuk nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada 200°C . Pembesaran ukuran kristal dan parameter kisi terjadi karena proses kalsinasi menginduksi penggabungan dan pertumbuhan bulir nanopartikel ZnO [23].

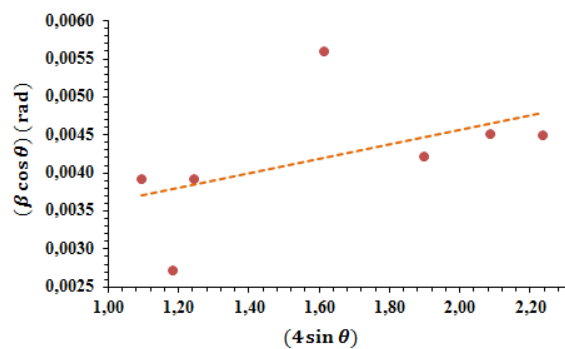
Pertumbuhan bulir partikel ditentukan oleh temperatur dan lama waktu kalsinasi yang dinyatakan oleh persamaan (9).

$$\langle r \rangle^2 - \langle r_0 \rangle^2 = \left(K_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \right) t \quad (9)$$

dengan r adalah jari-jari bulir setelah kalsinasi, r_0 adalah jari-jari awal bulir tanpa kalsinasi, T adalah temperatur kalsinasi, t adalah waktu proses kalsinasi, R adalah konstanta gas, dan E_A adalah energi aktivasi pertumbuhan bulir kristal [14]. Persamaan (9) menunjukkan bahwa ukuran bulir partikel bertambah besar seiring dengan peningkatan temperatur kalsinasi untuk waktu kalsinasi tertentu. Dengan demikian temperatuur kalsinasi 200°C menghasilkan nanopartikel ZnO dengan ukuran yang



(a)



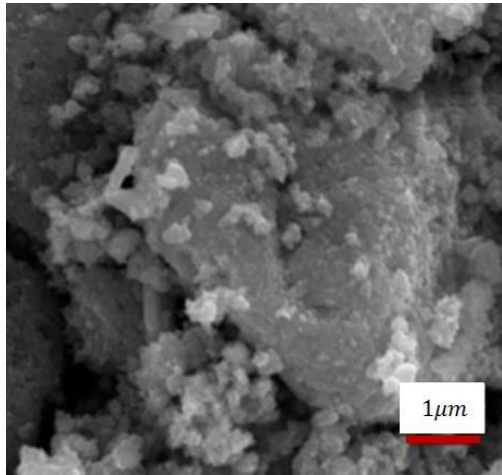
(b)

Gambar 2. Grafik plot persamaan *Williamson Hall* untuk nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada temperatur (a) 100°C dan (b) 200°C .

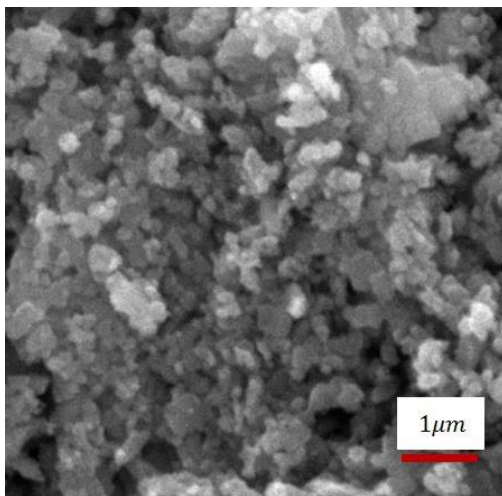
lebih besar dari nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada 100°C .

Bentuk dan ukuran nanopartikel ZnO dapat diamati dari citra SEM. Citra SEM pada Gambar 3 menunjukkan nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada 100°C dan 200°C cenderung berbentuk bola. Pada nanopartikel ZnO dengan temperatur kalsinasi 100°C , partikel-partikel saling mengelompok yang mengindikasikan terjadinya aglomerasi. Akan tetapi, pada nanopartikel ZnO dengan temperatur kalsinasi 200°C tidak tampak aglomerasi yang membentuk kumpulan partikel besar. Terdapat beberapa hal yang menimbulkan aglomerasi pada nanopartikel, diantaranya: ukuran partikel, keberadaan unsur-unsur oksida lain, dan H_2O yang terdapat pada permukaan nanopartikel.

Dalam kasus ini, aglomerasi yang teramati pada ZnO dengan temperatur kalsinasi 100°C disebabkan karena ukuran partikel yang lebih kecil dan keberadaan unsur Zn(OH)₂, seperti yang teridentifikasi pada pola XRD [19].



(a)

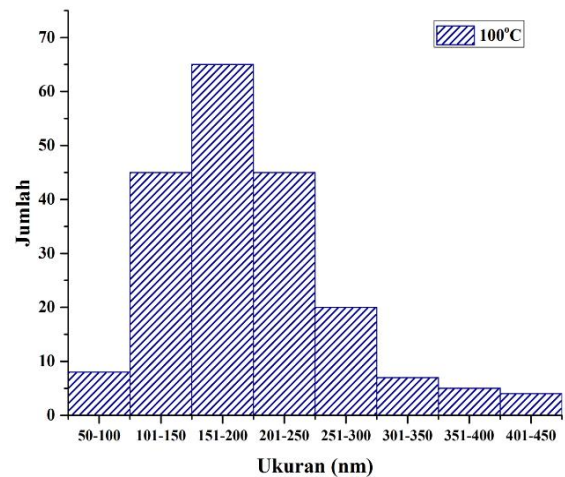


(b)

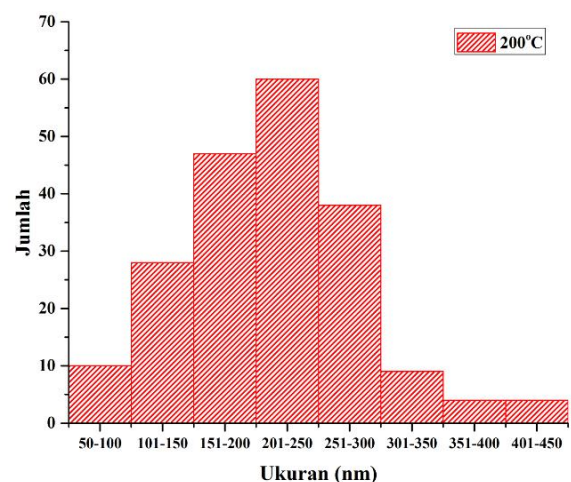
Gambar 3. Citra SEM nanopartikel ZnO dengan temperatur kalsinasi (a) 100°C dan (b) 200°C.

Selain itu, citra SEM pada Gambar 3 digunakan untuk mengestimasi distribusi ukuran nanopartikel ZnO seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada 100°C memiliki ukuran partikel dominan dalam rentang 150-200 nm, sedangkan nanopartikel ZnO

yang dikalsinasi pada 200°C memiliki ukuran partikel dominan dalam rentang 201-250 nm. Temperatur kalsinasi 200°C memungkinkan peningkatan proses nukleasi dan pertumbuhan nanopartikel ZnO. Hal tersebut dikarenakan, pada temperatur kalsinasi yang lebih tinggi, pelepasan ion OH⁻ terjadi secara berlebihan sehingga laju reaksi pembentukan ZnO meningkat [24]. Selain itu, pada temperatur kalsinasi yang lebih tinggi, lebih banyak energi yang diberikan pada atom untuk berdifusi sehingga partikel dengan energi permukaan yang lebih kecil cenderung membesar [23, 25].



(a)



(b)

Gambar 4. Distribusi ukuran nanopartikel ZnO dengan temperatur kalsinasi pada (a) 100°C dan (b) 200°C.

KESIMPULAN

Nanopartikel ZnO telah disintesis menggunakan metode presipitasi yang diberikan penambahan radiasi ultrasonik selama 30 menit dan dikalsinasi pada temperatur 100°C dan 200°C selama 3 jam. Analisis pola XRD menunjukkan temperatur kalsinasi 200°C menghasilkan nanopartikel ZnO dengan kristalinitas lebih baik dan ukuran kristal lebih besar. Citra morfologi permukaan nanopartikel ZnO menggambarkan bahwa partikel cenderung berbentuk bulat (*spherical*) dengan diameter dalam rentang 150-250 nm.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Goswami M, Adhikary NC, dan Bhattacharjee S. Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles prepared by chemical precipitation method. *Optik*. 2018; 158: 1006-1015.
- [2] Al-Hajry A, Umar A, Hahn YB dan Kim DH. Growth, properties and dye-sensitized solar cells—applications of ZnO nanorods grown by low-temperature solution process, *Superlattices and Microstructures*. 2009; 45 (6): 529-534.
- [3] Umar A, Al-Hajry A, Hahn YB dan Kim DH. Rapid synthesis and dye-sensitized solar cell applications of hexagonal-shaped ZnO nanorods, *Electrochimica Acta*. 2009; 54 (23): 5358-5362.
- [4] Umar A, Chauhan MS, Chauhan S, Kumar R, Kumar G, Al-Sayari SA, Hwang SW dan Al-Hajry A. Large-scale synthesis of ZnO balls made of fluffy thin nanosheets by simple solution process: Structural, optical and photocatalytic properties, *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011; 363 (2): 521-528.
- [5] Wang JX, Sun XW, Yang Y, Huang H, Lee YC, Tan OK, dan Vayssieres L. Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications. *Nanotechnology*. 2006; 17 (19): 4995-4998.
- [6] Luo Z, Wu Q, Xue J dan Ding Y. Selectively Enhanced Antibacterial Effects and Ultraviolet Activation of Antibiotics with ZnO Nanorods Against Escherichia Coli. *Journal of Biomedical Nano-technology*. 2013; 9(1): 69-76.
- [7] Wahab R, Dwivedi S, Umar A, Singh S, Hwang IH, Shin HS, Mussarat J, Al-Khedhairi AA dan Kim YS. ZnO Nanoparticles Induce Oxidative Stress in Cloudman S91 Melanoma Cancer Cells, *Journal of Biomedical Nanotechnology*. 2015; 9(3): 441-449
- [8] Umar A, Kumar R, Kumar G, Algarni H, dan Kim SH. Effect of annealing temperature on the properties and photocatalytic efficiencies of ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015; 648: 46-52.
- [9] Manzoor U, Zahra FT, Rafique S, Moin MT dan Mujahid M. Effect of Synthesis Temperature, Nucleation Time, and Postsynthesis Heat Treatment of ZnO Nanoparticles and Its Sensing Properties. *Journal of Nanomaterials*. 2015; 16(1): 1-6.
- [10] Elkady MF, Hassan H., Hafez E.E., dan Fouad A. Construction of Zinc Oxide into Different Morphological Structures to Be Utilized as Antimicrobial Agent against Multidrug Resistant Bacteria. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2015; 1-20.
- [11] Gao T dan Wang TT. Synthesis and properties of multipodshaped ZnO nanorods for gas-sensor applications, *Applied Physics A*. 2005; 80(7): 1451-1454.
- [12] Selim AA, Al-Sunaidi A dan Tabet N. Effect of the surface texture and crystallinity of ZnO nanoparticles on their toxicity, *Materials Science and Engineering C*. 2012; 32: 2356-2360.
- [13] Yi-ming W, Jian-hua L, dan Ruo-yu H. Large scale synthesis of ZnO

- nanoparticles via homogeneous precipitation. *Journal of Central South University*. 2012; 19: 863-868.
- [14] Nurhasanah I. *Dasar-Dasar Nanomaterial: Sintesis dan Aplikasi*. 2017, Innosain, Yogyakarta.
- [15] Anandan M, Dinesh S, Krishnakumar N, dan Balamurugan. Tuning the crystalline size of template free hexagonal ZnO nanoparticles via precipitation synthesis towards enhanced photocatalytic performane. *Journal of Materials Science: Material Electronics*. 2017; 28: 2574-2585.
- [16] Devi PG dan Velu AS. Synthesis, structural and optical properties of pure ZnO and Co doped ZnO nanoparticles prepared by the co-precipitation method. *Journal of Theoretical Applied Physics*. 2016; 10: 233-240.
- [17] Efendi AF dan Nurhasanah I. UV-Light Absorption and Photocatalytic Properties of Zn-doped CeO₂ Nanopowders Prepared by Ultrasound Irradiation, *Materials Science Forum*. 2015; 827: 56-61.
- [18] Romadhan MF, Suyatma E dan Taqi FM. Synthesis of ZnO Nanoparticles by Precipitation Method with Their Antibacterial Effect. *Indonesian Journal of Chemistry*. 2016; 16(2): 117-123.
- [19] Yang J, Liu X, Yang L, Wang Y, Zhang Y, Lang J, Gao M dan Feng B. Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of ZnO nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*. 2009; 477: 632-635.
- [20] Ahvenainen P, Kontro I dan Svedstrom K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials, *Cellulose*. 2016; 23(2): 1073-1086.
- [21] Fifere N, Airinei A, Timpu D, Rotaru A, Sacaresce L dan Ursu L. New Insight Into Structural and Magnetic Properties of Ce Doped ZnO Nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018; 757: 60-69.
- [22] Mote VD, Purushotham Y dan Dole BN. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *Journal of Theoretical and Applied Physics*; 2012: 6(6): 1-8.
- [23] Kayani ZN, Saleemi F dan Batool I. Effect of calcination temperature on the properties of ZnO nanoparticles, *Applied Physics A*. 2015; 119: 713-720.
- [24] Dutta D. Optimization of process parameters and its effect on particle size and morphology of ZnO nanoparticle synthesized by sol-gel method. *Journal Sol-Gel Science Technology*. 2015; 77(1): 48-56.
- [25] Al-Hada NM, Saion E, Shaari AH, Kamarudin MA dan Gene SA. The Influence of Calcination Temperature on the Formation of Zinc Oxide Nanoparticles by Thermal-Treatment, *Applied Mechanics and Materials*. 2014; 446-447: 181-184.