

Sintesis Nanopartikel *Cerium Oxide* Menggunakan Metode Presipitasi dan Sifat Optiknya

Iis Nurhasanah, Heri Sutanto, Zaenul Muhlisin, A.A. Sulistia Nurdianik dan Ida Nursanti

Laboratorium Fisika Material, Jurusan Fisika, Universitas Diponegoro, Semarang

Abstract

Cerium oxide nanoparticles have been synthesized using precipitation method in mixed-solvent system of aquades DM and isopropanol with volume ratio of 1:6. Precipitation was carried out by dropping ammonium hydroxide to cerium nitrate hexahydrate solution until pH of 9. Precipitated was dried at temperature of 60°C for 2 hours and then calcined for 2 hours at temperature of 200°C, 300° and 400°C. Optical properties of cerium oxide nanoparticles were characterized using UV-Vis spectrophotometer. Cerium oxide nanoparticles exhibit good transparency in visible region and strong UV absorbance. These results suggesting that cerium oxide nanoparticles are potential as bionanomaterial for application in UV-blocker.

Keywords: *cerium oxide, nanoparticles, precipitation, UV filter, band gap energy, UV-Vis spectrophotometer*

Abstrak

Nanopartikel cerium oxide telah disintesis menggunakan metode presipitasi dalam sistem pelarut campuran aquades DM dan isopropanol dengan perbandingan volume 1:6. Presipitasi dilakukan dengan meneteskan amonium hidroksida ke dalam larutan cerium nitrate hexahydrate sampai diperoleh pH 9. Hasil presipitasi dikeringkan pada temperatur 60°C selama 2 jam dan dikalsinasi selama 2 jam pada temperatur 200°C, 300°C, dan 400°C. Sifat optik nanopartikel cerium oxide dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. Nanopartikel cerium oxide menunjukkan transparansi yang baik pada cahaya tampak dan absorbansi UV tinggi. Hasil tersebut menunjukkan bahwa nanopartikel cerium oxide memiliki potensi sebagai bionanomaterial tabir surya.

Kata kunci: *cerium oxide, nanopartikel, presipitasi, penapis UV, celah pita energi, spektrofotometer UV-Vis*

Pendahuluan

Radiasi *ultraviolet* (UV) dari sinar matahari dibagi menjadi UV-C (270-290 nm), UV-B (290-320 nm), dan UV-A (320-400 nm). Saat ini, efek merusak dari sinar UV-A mendapatkan banyak perhatian, karena sinar UV-A dapat menembus ke dalam kulit manusia lebih dalam dan menyebabkan kerusakan. Kerusakan akibat sinar UV-A berupa penuaan dini pada kulit dan menyebabkan kanker kulit [1].

Cerium oxide yang cukup halus (nanopartikel) merupakan salah satu nanobiomaterial yang menjanjikan. *Cerium oxide* dengan *band gap* 3,2 eV,

mempunyai daya serap tinggi pada rentang sinar UV dan daya tembus yang baik pada rentang cahaya tampak serta tidak bersifat toksik. Oleh sebab itu, nanopartikel *cerium oxide* menjadi bahan yang aman sebagai penapis radiasi UV dalam produk kosmetik tabir surya [2]. Selain mampu menyerap radiasi UV, nanopartikel *cerium oxide* memiliki indeks bias 2,2 yang dapat membuat kulit tampak alami tanpa membuat kulit putih berlebihan [3].

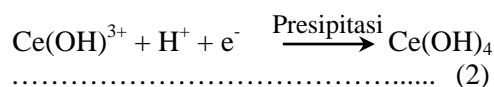
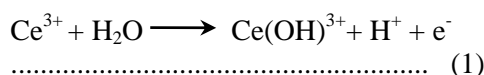
Metode sintesis untuk memperoleh nanopartikel *cerium oxide* yang cukup halus telah banyak dikemukakan. Presipitasi merupakan

metode sintesis konvensional yang mampu menghasilkan nanopartikel dalam skala besar, ekonomis dan sederhana. Penggunaan pelarut campuran alkohol/air merupakan pendekatan baru dalam proses presipitasi. Penambahan medium dengan konstanta dielektrik rendah dalam larutan dapat mengubah termodinamika sistem reaksi dan kinetika nukleasi yang akan menghambat aglomerasi dan menghasilkan partikel halus. Sujana menggunakan pelarut campuran aceton/air dan surfaktan dalam presipitasi nanopartikel *cerium oxide* [5,6]. Penelitian ini menggunakan iso-propanol sebagai medium dengan konstanta dielektrik rendah yang dicampurkan dengan medium air dengan perbandingan volume air : isopropanol sebesar 1 : 6 [7]. Sifat optik nanopartikel *cerium oxide* diamati untuk menggali potensinya sebagai pelindung radiasi UV.

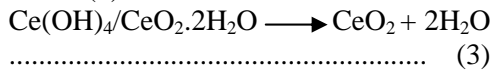
Dasar Teori

Sintesis Nanopartikel Cerium Oxide Menggunakan Metode Presipitasi

Pembentukan nanopartikel *cerium oxide* melalui proses presipitasi melibatkan beberapa reaksi. Penambahan amonium hidroksida ke dalam larutan *cerium nitrate hexahydrate* akan membentuk endapan $Ce(OH)_3$, karena konstanta kelarutan yang sangat rendah (7×10^{-21}). Selanjutnya, $Ce(OH)_3$ dioksidasi menjadi ion hidrat $Ce(IV)$. Oksidasi berlangsung pada pH yang tinggi ditunjukkan pada persamaan reaksi (1).



Proses presipitasi menghasilkan $Ce(OH)_4$. Senyawa CeO_2 dapat terbentuk pada proses kalsinasi dengan persamaan reaksi (3).



Ion hidroksil penting dalam proses ini dan sangat mempengaruhi tingkat kejenuhan endapan awal dan oksidasi Ce^{3+} menjadi Ce^{4+} . Konsentrasi ion hidroksil ditunjukkan oleh pH larutan, dengan demikian pH larutan memainkan peran penting dalam menentukan ukuran dan morfologi partikel [6].

Ukuran partikel yang kecil dan tidak bersifat aglomerasi bergantung pada nilai *Debye-Huckel screening strength* ($1/\kappa$) yang dapat dikontrol dengan nilai konstanta dielektrik larutan melalui Persamaan (4)..

$$\kappa = \frac{F^2 \sum_i C_i Z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 R_g T} \dots\dots\dots (4)$$

dengan, F adalah konstanta Faraday ϵ_r adalah konstanta dielektrik larutan, ϵ_0 adalah permitivitas vakum, C_i dan Z_i^2 berturut-turut adalah konsentrasi dan valensi ion ke- i , R_g adalah konstanta gas ideal dan T adalah temperatur. Penggunaan isopropanol yang memiliki konstanta dielektrik rendah ($\epsilon_r = 18$) akan menghambat aglomerasi, sehingga diperoleh partikel yang halus [7, 8].

Pertumbuhan bulir partikel ditentukan pula oleh temperatur kalsinasi menurut Persamaan (5).

$$(D^n - D_0^n) = A e^{-\frac{E}{RT}} \dots\dots\dots (5)$$

dengan, D_0 dan D berturut-turut adalah ukuran bulir partikel awal dan setelah dikalsinasi, $n =$ konstanta yang berhubungan dengan mekanisme pertumbuhan bulir partikel *cerium oxide*, $t =$ lama waktu kalsinasi, $A =$ faktor eksponensial, $E =$ energi aktivasi, dan $R =$ konstanta gas [9]. Persamaan (5) menunjukkan bahwa ukuran bulir

partikel akan membesar seiring dengan pertambahan temperatur kalsinasi.

Sifat Optik Nanopartikel Cerium Oxide

Celah pita energi nanopartikel *cerium oxide* diperoleh melalui pengeplotan data absorpsi menggunakan Persamaan (5).

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)^2 \quad (5)$$

dengan α adalah koefisien absorpsi, $h\nu$ adalah energi foton, A adalah absorbansi dan n bernilai 2 untuk celah pita energi transisi langsung atau $\frac{1}{2}$ untuk transisi tidak langsung. Koefisien absorpsi (α) didefinisikan sebagai:

$$\alpha = \frac{2,303 A \rho}{Lc} \quad (6)$$

dengan A adalah absorbansi, ρ adalah densitas dari *cerium oxide* ($7,28 \text{ g/cm}^3$), L adalah panjang lintasan yang dilalui cahaya (1 cm), dan c adalah konsentrasi suspensi *cerium oxide*.

Celah pita energi nanopartikel akan mengalami pergeseran dengan pengecilan ukuran partikel yang dinyatakan oleh Persamaan (7).

$$E_{g,n} = E_{g,b} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad (7)$$

dengan $E_{g,b}$ adalah celah pita energi bulk *cerium oxide* (3,19 eV), \hbar adalah konstanta Planck, $m_e^* = m_h^* = 0,4 m_o$ dengan m_o adalah massa elektron bebas, ϵ adalah konstanta dielektrik *cerium oxide* (24,5) dan R adalah jari-jari nanopartikel. Bila R sangat kecil, $1/R^2$ menjadi dominan. Celah pita energi akan membesar dengan pengecilan ukuran [10,11].

Metode Penelitian

Cerium nitrate hexahydrate (merk, 98,5%) sebagai bahan awal ditambahkan dalam campuran pelarut aquades DM dan isopropanol (merk, 99,8%) dengan perbandingan volume 1:6. Selanjutnya, ammonium hidoksida (NH_4OH , 25 vol.%; Merck) diteteskan sedikit demi sedikit sampai pH larutan mencapai 9. Larutan dibiarkan pada temperatur ruang sampai terbentuk endapan. Setelah terbentuk endapan, dilakukan pemisahan endapan dari pelarutnya. Endapan dicuci menggunakan isopropanol sebanyak tiga kali. Setelah itu, dikeringkan selama 2 jam pada temperatur 60°C dan dikalsinasi pada temperatur 200°C , 300°C , dan 400°C selama 2 jam.

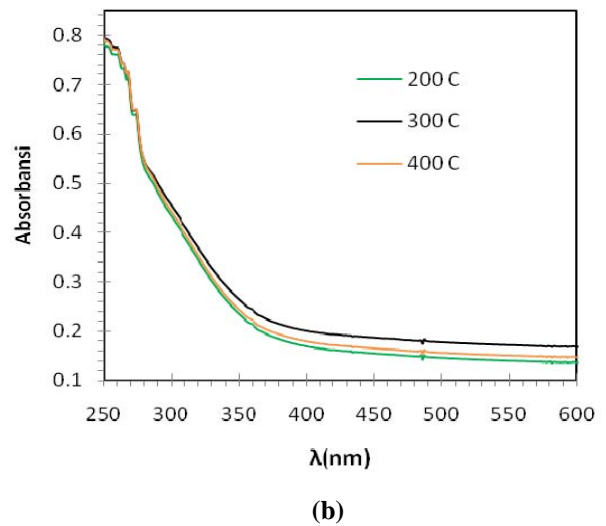
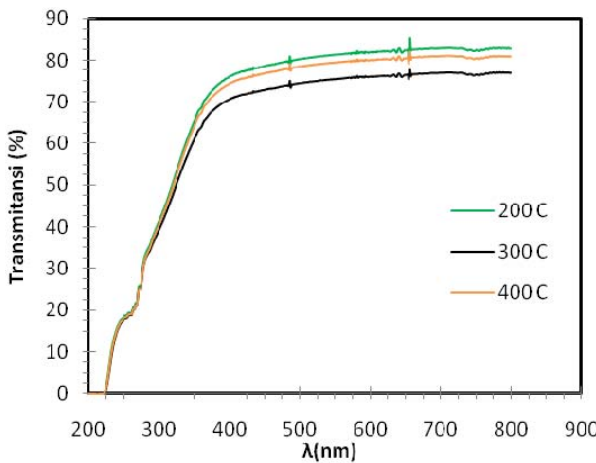
Transmitansi nanopartikel *cerium oxide* diuji menggunakan spektrofotometer *Ultraviolet-Visible* (UV-Vis). Pengujian dilakukan dengan memasukkan 0,2 g nanopartikel *cerium oxide* dalam 10 mL metanol dan diultrasonikasi selama 5 menit.

Hasil dan Pembahasan

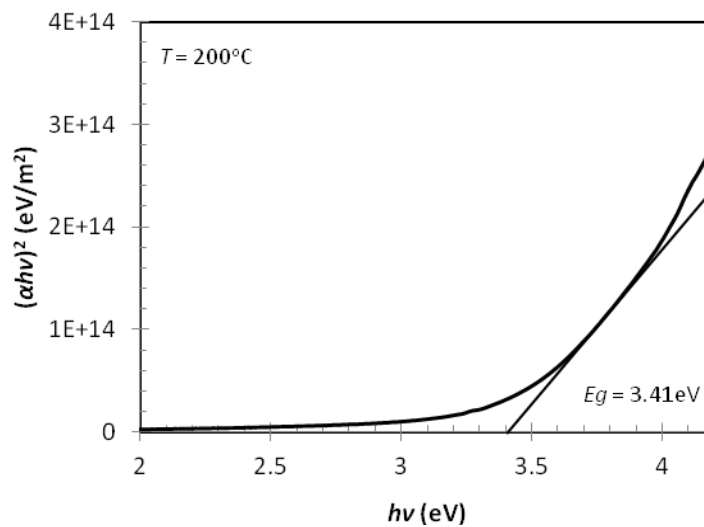
Hasil pengujian sifat optik nanopartikel *cerium oxide* secara umum menunjukkan transmitansi yang rendah pada rentang panjang gelombang UV dan terjadi kenaikan tajam pada panjang gelombang 400 nm. Transmitansi lebih dari 70% diperoleh pada rentang gelombang cahaya tampak, seperti terlihat pada Gambar 1(a). Nilai transmitansi tertinggi ($> 80\%$) pada cahaya tampak ditunjukkan oleh nanopartikel *cerium oxide* yang dikalsinasi pada temperatur 200°C . Hal itu dimungkinkan karena ukuran partikelnya lebih kecil dari partikel yang dikalsinasi pada temperatur 300 dan 400°C , sesuai dengan Persamaan (5). Transmitansi yang tinggi pada cahaya tampak dapat menghasilkan kulit cerah dan lebih alami, bila nanopartikel *cerium oxide* diaplikasikan sebagai tabir surya.

Spektrum absorbansi UV nanopartikel *cerium oxide* yang disintesis pada variasi temperatur kalsinasi 200°C, 300°C dan 400°C ditunjukkan pada gambar 1(b). Semua *cerium oxide* menunjukkan absorbansi yang kuat dibawah 400 nm. Hal itu mengindikasikan bahwa *cerium oxide* memiliki daya serap tinggi terhadap radiasi UV. Variasi temperatur kalsinasi tidak memberikan pengaruh yang besar pada nilai absorbansi. Absorbansi nanopartikel *cerium oxide* yang kuat pada panjang gelombang 250-400 nm mengindikasikan potensi

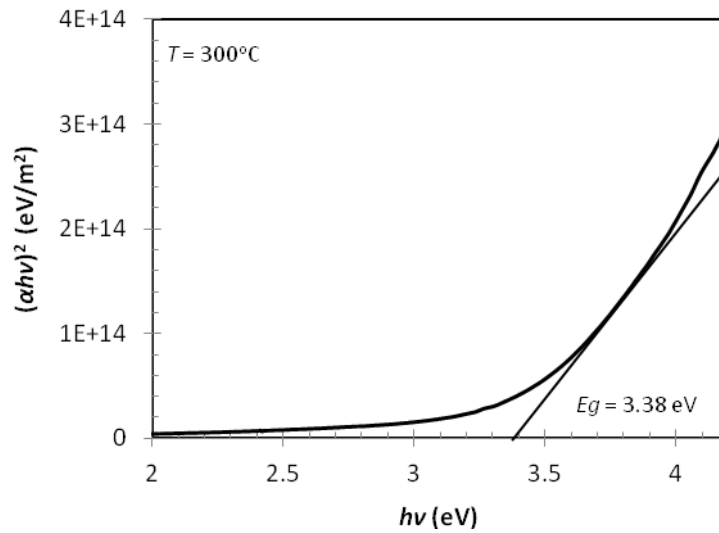
nanoartikel *cerium oxide* sebagai penapis UV. Absorbansi paling besar dihasilkan pada nanopartikel *cerium oxide* yang dikalsinasi pada temperatur 300°C.



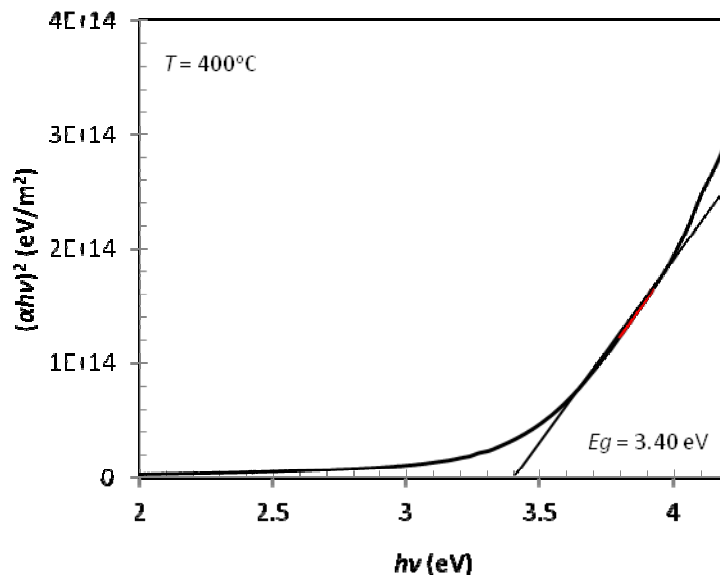
dan (b) absorbansi nanopartikel *cerium oxide* yang dikalsinasi pada berbagai temperatur



(a)



(b)



(c)

Gambar 2. (a) (b) (c) Grafik $(\alpha h\nu)^2$ vs E_g nanopartikel *cerium oxide* yang dikalsinasi pada berbagai temperatur

Tabel 1. Celah pita energi dan ukuran bulir nanopartikel cerium oxide

T ($^\circ\text{C}$)	$E_{g,n}$ (eV)	D (nm)
200	3,41	5,85
300	3,38	6,30
400	3,40	5,99

Grafik $(ah\nu)^2$ vs $h\nu$ yang ditampilkan pada Gambar 2 digunakan untuk menentukan nilai celah pita energi nanopartikel *cerium oxide*. Ekstrapolasi linier dari kurva ke garis absorpsi nol memberikan nilai celah pita energi untuk transisi langsung. Ukuran bulir nanopartikel *cerium oxide* dihitung menggunakan Persamaan (7). Tabel 1 merangkum celah pita energi dan ukuran bulir nanopartikel *cerium oxide*. Nanopartikel *cerium oxide* memiliki celah pita energi yang bervariasi dari 3,38 eV – 3,41 eV dan bernilai lebih besar dari nilai bulknya (3,19 eV). Hal itu mengindikasikan adanya pergeseran celah pita energi akibat ukuran partikel yang kecil. Perbedaan nilai celah pita energi dimungkinkan karena perbedaan ukuran partikel akibat variasi temperatur kalsinasi. Namun demikian perbedaan temperatur kalsinasi dalam rentang 100°C tidak memberikan pengaruh yang signifikan pada perbedaan ukuran bulir, sehingga kinetika pertumbuhan bulir seperti yang dinyatakan Persamaan (5) tidak teramati. Celah pita energi nanopartikel akan membesar dengan pengecilan ukuran partikel [11]. Nanopartikel *cerium oxide* yang dikalsinasi pada temperatur 300°C merupakan yang paling cocok untuk digunakan sebagai penapis UV.

Kesimpulan

Nanopartikel *cerium oxide* telah berhasil disintesis menggunakan metode presipitasi dalam campuran volume pelarut aqua DM : *isopropanol* (1:6) yang diikuti kalsinasi pada temperatur 200°C, 300°C dan 400°C. Absorbansi tertinggi nanopartikel *cerium oxide* sekitar 0,74 pada panjang gelombang 250-400 nm dan transmitansi lebih dari 75% pada panjang gelombang cahaya tampak. Celah pita energi nanopartikel *cerium oxide* berkisar antara 3,38 – 3,41 eV. Temperatur kalsinasi 300°C menghasilkan nanopartikel *cerium oxide* yang paling baik digunakan sebagai penapis UV.

Daftar Pustaka

- [1] Liu, Xiangwen, Yin, Shu and Sato, Tsugio, 2009, "Synthesis of Broad-Spectrum UV-Shielding Plate-Like Titanate/Calcium-Doped Ceria Composite in Different pH Solution", *Materials Chemistry and Physics* 116, 421 - 425.
- [2] Truffault, Laurianne, Ta, Minh-Tri, Devers, Thierry, Konstantinov, Konstantin, Harel, Valérie, Simmonard, Cyriaque, Andrezza, Caroline, Nevirkovets, Ivan P., Pineau, Alain, Veron, Olivier and Blondeau, Jean-Philippe, 2010, "Application of Nanostructured Ca Doped CeO₂ for Ultraviolet Filtration", *Materials Research Bulletin* 45, 527 – 535.
- [3] Yabe, Shinryo and Sato Tsugio, 2002, "Cerium Oxide for Sunscreen Cosmetics", *Journal of Solid State Chemistry* 171, 7 - 11.
- [4] Zolobak, N. M., Ivanov, V.K., Shcherbakov, A.B., Shaporev, A. S., Polezhaeva, O. S., Baranchikov, A. Y., Spivak, N. Y., and Tretyakov, Y. D., 2011, "UV-shielding Property, Photocatalytic Activity and Phototoxicity of Ceria Colloid Solutions", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 102, 32 – 38.
- [5] Chen, H. I and Chang, H. Y., 2005, "Synthesis of Nanocrystalline Cerium Oxide Particles by Precipitation Method", *Ceramics International* 31, 795 -802.
- [6] Sujana, M.G., Chattopadhyay, K.K. and Anand, S., 2008, "Characterization and Optical Properties of Nano-Ceria Synthesized by Surfactant-Mediated Precipitation Technique in Mixed Solvent System", *Applied Surface Science* 254, 7405 – 7409.
- [7] Nurhasanah, I, Nursanti, I., Nurdiani, A.A.S., Sutanto, H., dan Muhlisin, Z., 2011, "Analisis Difraksi Sinar-x Serbuk Nanokristal CeO₂ yang Disintesis dalam Campuran pelarut Air/Alkohol", *Prosiding Simposium Nasional Inovasi dan Pembelajaran Sains*.

- [8] Cao, G., 2004, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, properties & Applications*, Imperial College Press, London, 32.
- [9] Edelstein, A. S, and Cammarata, S. C.,1998, "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 182.
- [10] Jang, J. Z., 2009, "Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. New Jersey, 127
- [11] Goharshadi, Elaheh K., Samiee, Sara and Nancarrow, Paul, 2011, "Fabrication of Cerium Oxide Nanoparticles: Characterization and Optical Properties", *Journal of Colloid and Interface Science* 356, 473 – 480.

