Jurnal Material dan Energi Indonesia
Vol. 13, No. 01 (2023) 16 – 22
Departemen Fisika FMIPA Universitas Padjadjaran

Disubmit: *29-07-2023*
Diterima: *10-08-2023*
Terpublikasikan: *12-08-2023*

PENGARUH TINGKAT KEASAMAN LARUTAN PENUMBUH PADA MOROFOLOGI NANOROD ZnO

SABRINA GHAIDA FAUZIYYAH[1], AMARIS EVANIA PUTRI[1], TOGAR SARAGI[2], NORMAN SYAKIR[2], ANNISA APRILIA[2], LUSI SAFRIANI[2,*]

[1]*Program Studi Sarjana Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Jatinangor KM 21, Jatinanor, Kabupaten Sumedang, 45363*
[2]*Departemen Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran Jl. Raya Jatinangor KM 21, Jatinanor, Kabupaten Sumedang, 45363,*

Abstrak. Nanostruktur ZnO satu dimensi, terutama nanorods, memiliki keunggulan diantaranya mudah difabrikasi, proses sederhana serta biaya yang relatif murah. Salah satu faktor yang mempengaruhi proses fabrikasi nanorod ZnO adalah pH dari larutan penumbuhnya. Pada penelitian ini, ZnO akan ditumbuhkan pada *seed layer* ZnO menggunakan metode *self-assembly* pada kondisi penumbuhan dalam lingkungan asam (*acidic growth*) membentuk morfologi nanorod ZnO. Kondisi lingkungan asam dilakukan dengan menambahkan *hydrochloric acid* (HCl) pada saat proses penumbuhan. Untuk mengetahui pengaruh kondisi lingkungan asam, dilakukan variasi tingkat keasaman (pH) mulai dari 4, 5, dan 6. Hasil pengukuran X-Ray Diffraction (XRD) menunjukkan bahwa nanorod ZnO yang terbentuk memiliki struktur *hexagonal wurtzite* dengan orientasi bidang dominan pada hkl (002). Berdasarkan hasil foto *Scanning Electron Microscope* (SEM), pH larutan penumbuh mempengaruhi morfologi nanorod ZnO. Ukuran diameter nanorod ZnO mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya keasaman larutan penumbuh. Nanorod ZnO dengan pH 6 menunjukkan hasil nanorod yang paling merata dengan diameter paling kecil.

Kata kunci: *zinc oxide, nanorod, self-assembly, penumbuhan dalam lingkungan asam*

Abstract. *One-dimensional ZnO nanostructures, especially nanorods, have the advantage of being easy to fabricate simple process, and relatively low cost. One of the factors affecting the ZnO nanorods fabrication process is the pH of the growth solution. In this study, ZnO will be grown on the ZnO seed layer using the self-assembly method under acidic growth conditions to form ZnO nanorods morphology. Acidic growth is carried out by adding hydrochloric acid (HCl) during the growth process. To determine the effect of acidic conditions, pH variations were carried out at 4, 5, and 6. The results of X-Ray Diffraction (XRD) measurements showed that the ZnO nanorods formed had a hexagonal wurtzite with the dominant plane orientation at (002). Based on the Scanning Electron Microscope (SEM) results, the pH of the acid solution affect the morphology of ZnO nanorods. The diameter of ZnO nanorods increased as the acidity of the growth solution increased. ZnO nanorods with pH 6 showed the most even nanorod results with the smallest diameter.*

keywords*: zinc oxide, nanorod, self-assembly, acidic growth.*

1. Pendahuluan

Dewasa ini, material semikonduktor oksida *zinc oxide* (ZnO) banyak digunakan karena memiliki berbagai keunggulan. ZnO memiliki sifat elektrik dan termal yang unik, kestabilan kimia yang tinggi [1], mobilitas elektron sebesar 100 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ [4], sifat optik yang transparan, fotostabilitas tinggi, dan tidak beracun [2]. Dengan sifat-sifat unggul tersebut, ZnO banyak digunakan pada berbagai aplikasi di bidang optoelektronika, seperti DSSC (*Dye sensitized solar cells*) [3], sensor gas, *Light Emitting Dioda* (LED), dan degradasi fotokatalis [4]–[6].

ZnO merupakan salah satu material yang banyak difabrikasi menjadi bentuk struktur nano satu dimensi, seperti nanorods, nanotubes, nanoflower dan lainnya. Salah satu alasan utama ZnO dibuat

[*]Email: lusi.safriani@phys.unpad.ac.id

dalam berbagai bentuk adalah untuk menghasilkan luas permukaan spesifik yang besar sehingga memungkinkan lebih banyak kontak untuk berinteraksi. Struktur nano satu dimensi dapat menyediakan jalur transportasi langsung untuk elektron yang disuntikkan dari dye tereksitasi ke pita konduksi semikonduktor, sehingga memperpendek jarak peleburan elektron [7]. Setiap bentuk struktur nano dari ZnO menarik karena memiliki karakteristik yang berbeda. Struktur nanotube memiliki struktur seperti tabung dengan ada lubang dengan area yang luas [8], sedangkan struktur nanorod memiliki struktur kasar dimana dapat menangkap radiasi lebih tinggi dan meningkatkan absorbtivitas [9]. Struktur nanorod juga dapat memberikan efisiensi yang lebih tinggi dibandingkan perangkat lain. Peningkatan efisiensi dapat dikaitkan dengan konduktivitas listrik yang lebih baik dan resistansi yang lebih tinggi terhadap rekombinasi muatan dalam struktur nanorod ZnO [4].

Beberapa peneliti telah melakukan sintesis nanorod ZnO pada substrat kaca [10]–[13]. Ching dkk melakukan sintesis nanorod ZnO dengan metode *hydrothermal* pada *seed layer* ZnO yang ditumbuhkan dalam larutan penumbuh dengan lingkungan asam dan basa [11] Nanorod ZnO yang dihasilkan pada proses penumbuhan lingkungan asam memiliki kestabilan yang lebih rendah dibandingkan dengan proses penumbuhan lingkungan basa. Vernandou dkk menyatakan bahwa pH larutan penumbuh menjadi salah satu parameter yang dapat memengaruhi proses sintesis nanorod ZnO [12]. Nilai pH larutan penumbuh secara signifikan mempengaruhi morfologi dan kualitas kristal dari struktur nano ZnO [13]. Untuk mengetahui pengaruh nilai pH larutan diperlukan penelitian dengan variasi pH dalam kondisi lingkungan asam.

Dalam penelitian ini, akan dilakukan sintesis nanorod ZnO dalam lingkungan asam dengan variasi pH larutan penumbuh 4, 5, dan 6. Sintesis nanorod ZnO pada lingkungan asam (*acidic growth*) dilakukan dengan dua tahap yaitu, membuat *seed layer* ZnO dengan metode *sol-gel* lalu proses penumbuhan dengan metode *self-assembly* agar lebih mudah untuk mengontrol penumbuhan dari nanorod ZnO. Untuk mengetahui perubahan morfologi akan dilakukan karakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)* sedangkan untuk mengetahui struktur kristal nanorod ZnO yang dihasilkan. *X-Ray Diffraction* (XRD).

2. Metode Penelitian

Sintesis nanorod ZnO dilakukan melalui dua tahap, yaitu sintesis *seed layer* ZnO dengan metode *sol-gel* menggunakan teknik deposisi *spin-coating* dan menumbuhkan nanorod ZnO di atas *seed layer* ZnO dengan metode *self-assembly*.

2.1 Sintesis *Seed Layer* ZnO

Pada penelitian ini, digunakan 0,5 M *zinc acetate hexahydrate* ($Zn(CH_3COO_2)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich, 98%) sebagai prekursor, *methoxyethanol* (MEA, Aldrich, 99,8%) sebagai pelarut, dan *diethanolamine* (DEA, Aldrich, 98%) sebagai *stabilizer.* Merujuk ke penelitian yang dilakukan oleh Celline [10], pembuatan *seed layer* ZnO dimulai dengan melarutkan 0,548 gram prekursor *zinc acetate* ke dalam 5 ml *methoxyethanol* yang diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu ruang. Penggunaan *methoxyethanol* dilakukan untuk dapat menghasilkan material ZnO dengan kualitas kristal yang lebih baik karena titik didih atau titik uap pelarut *methoxyethanol* yang lebih tinggi dibandingkan dengan pelarut alkohol lainnya. Setelah pengadukan selama 30 menit, 5 tetes *diethanolamine* (DEA) ditambahkan pada larutan prekursor dan diaduk kembali selama 30 menit. Penambahan *stabilizer* berguna untuk menstabilkan larutan selama beberapa hari tanpa adanya pengendapan dengan mengikat gugus asam dan mengontrol pH.

Setelah diperoleh larutan ZnO yang homogen, dilanjutkan dengan proses deposisi lapisan tipis dengan teknik *spin-coating*. Larutan prekursor *seed layer* diteteskan ke atas substrat kaca kemudian deposisi lapisan dengan kecepatan 4000 rpm selama 30 detik. Setelah itu dilakukan proses *pre-heating* pada suhu 250°C selama 10 menit diatas *hot plate*. Pre-heating dilakukan untuk menghilangkan pelarut, air dan senyawa asam, serta memfasilitasi perubahan $Zn(OH)_2$ menjadi ZnO seiring dengan pemanasan. Selanjutnya dilakukan proses *post-heating* pada suhu 500°C selama 30 menit diatas *hot plate*. Pemanasan akhir ini berfungsi untuk pembentukan kristal ZnO sebagai *seed layer.*

2.2 Penumbuhan Nanorod ZnO

Larutan penumbuh nanorod adalah campuran larutan prekursor *zinc nitrate hexahydrate* ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich, 98%)dan larutan *hexamethylenetetramine (*HMTA, Aldrich, 99%). 1,34 gram *zinc nitrate hexahydrate* dilarutkan dengan 40 ml DI *water* dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. 0,576 gram *hexamethylenetetramine* (HMTA) dilarutkan dengan 40 ml DI *water* diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Selanjutnya kedua larutan dicampurkan dan diaduk kembali selama 30 menit. Jumlah larutan yang digunakan mengikuti penelitian yang dilakukan oleh Celline [10].

Pada penelitian ini dilakukan variasi pH larutan penumbuh dengan menambahkan larutas asam yaitu 0,024 M *hydrochloric acid* (HCl, Merck, 37%) sehingga diperoleh pH larutan penumbuh 4, 5, dan 6. Selanjutnya *seed layer* ZnO direndam di dalam larutan penumbuh nanorod dengan posisi *face down* 45º dan disimpan di dalam oven pada suhu 100°C selama 180 menit. Lapisan yang terbentuk dibilas dengan DI *water* dan *methanol*. Setelah itu, dilakukan proses *annealing* di atas *hot plate* pada suhu 450°C selama 30 menit. Selanjtnya dilakukan proses karakterisasi *X-ray Diffraction* (XRD dan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

3. Hasil dan Diskusi

Hasil XRD lapisan nanorod ZnO yang diperoleh adalah berupa difraktogram yang disajikan pada Gambar 1. Pola difraksi XRD menunjukkan intensitas puncak difraksi sangat tajam pada $2\theta = 34{,}38°$ yang bersesuaian dengan bidang hkl (002). Puncak tersebut menunjukkan bahwa nanorod ZnO yang terbentuk dominan mengarah ke sumbu-c dengan struktur kristal *hexagonal wurtzite.* Selain itu terdapat puncak lain dengan intensitas rendah pada $2\theta = 62{,}76°$ dan $2\theta = 72{,}52°$ yang masing-masing bersesuaian dengan bidang hkl (103) dan (004).

Dari hasil pengukuran XRD, dapat diperoleh pula parameter kisi dan ukuran bulir kristal ZnO. Ukuran bulir kristal ZnO yang membentuk struktur nanorod dapat dihitung menggunakan Persamaan Debye-Scherrer seperti diperlihatkan pada Persamaan (3) [6].

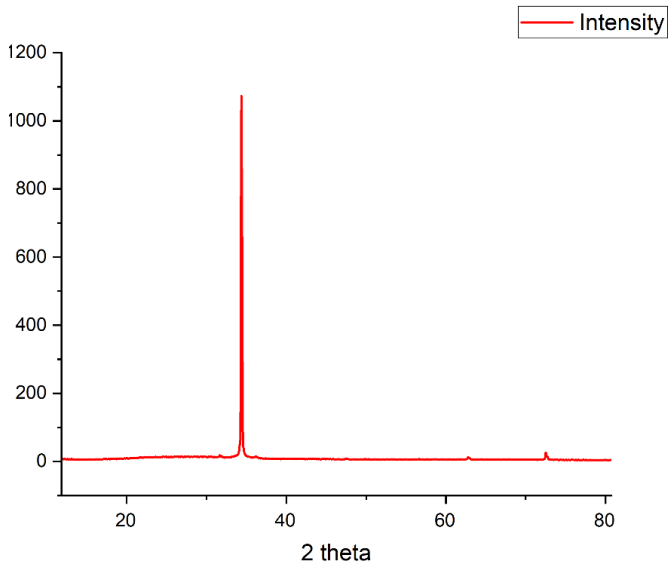
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \sin 2\theta} \tag{1}$$

dengan β menyatakan nilai FWHM (*full width at half maximum*) dari puncak difraksi pada bidang yang dipilih, *k* menyatakan konstanta Scherrer yang bergantung pada bentuk kristal, nilai *k* adalah 0,9, **λ** menyatakan panjang gelombang sinar-X yaitu sebesar 0,15406 nm, D menyatakan ukuran kristalit dan θ menyatakan sudut Bragg [6] Parameter kisi dihitung menggunakan Persamaan (4) [6].

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

dengan nilai d_{hkl} ditentukan menggunakan Persamaan Bragg yang diperlihatkan pada Persamaan 5 [6]. Ukuran bulir kristal ZnO dan parameter kisi diperlihatkan pada Tabel 1.

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

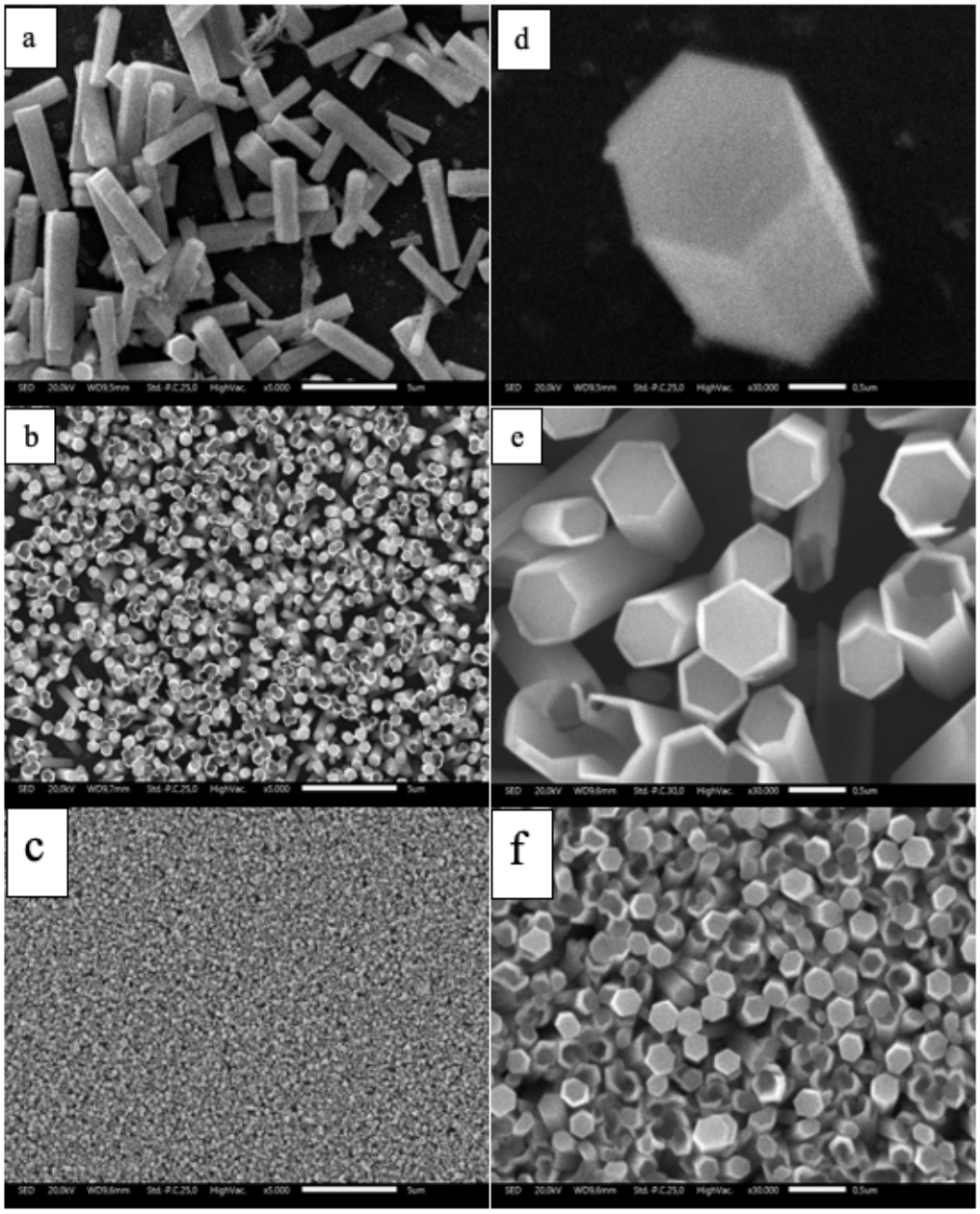


Gambar 1. Pola difraksi XRD nanorod ZnO

Tabel 1. Ukuran bulir dan parameter kisi kristal ZnO

Posisi puncak (2θ)	Hkl	FWHM (°)	D (nm)	c (Å)	a (Å)
34,38	0 0 2	0,161	51,76	5,2132	3,0098

Gambar 2 menunjukkan morfologi dari nanorod ZnO yang terbentuk dengan variasi pH larutan penumbuh. Dari hasil karakterisasi SEM tersebut terlihat bahwa struktur batang (rods) sudah terbentuk. pH larutan penumbuh dalam proses penumbuhan nanorod ZnO dapat mempengaruhi penyebaran dan ukuran nanorod ZnO. Semakin rendah pH larutan penumbuh nanorod, maka arah pertumbuhan nanorod ZnO semakin tidak beraturan. Hal ini terjadi karena ketika HCl ditambahkan, banyak terdapat ion H^+. Pada saat ion H^+ ditambahkan untuk mengurangi pH larutan, sebagian *seed layer* ZnO hancur, sehingga posisi inti (nukleasi) sebagai pusat penumbuhan nanorod ZnO tidak merata di seluruh substrat. Penyebaran nukleasi yang tidak merata ini menyebabkan terdapat ruang kosong antara nanorod ZnO. Ruang kosong ini menyebabkan nanorod ZnO tumbuh pada arah yang tidak beraturan [13].



Gambar 2. Foto SEM nanorod ZnO perbesaran 5.000x untuk (a) pH 4 (b) pH 5 (c) pH 6 dan perbesaran 30.000x untuk (d) pH 4 (e) pH 5 (f) pH 6

Tabel 2. Ukuran nanorod ZnO

pH Sampel	Diameter
pH 4	1,2 - 1,7 µm
pH 5	380 - 560 nm
pH 6	220 – 240 nm

Seperti ditunjukkan pada Tabel 2, ukuran diameter nanorods ZnO semakin kecil seiring dengan meningkatnya pH. Nanorod ZnO yang dihasilkan dari larutan penumbuh dengan pH 4 masih berukuran mikro, yaitu berada di kisaran 1,2 – 1,7 µm, sedangkan pada pH 5 diameter nanorod ZnO bergeser ke ukuran submikron yaitu pada kisaran 380 – 560 nm. Pada pH 6 nanorod ZnO yang dihasilkan mempunyai ukuran diameter paling kecil yaitu 220 – 240 nm.

Semakin sedikit jumlah HCl yang digunakan pada larutan penumbuh, ukuran diameter semakin kecil dan sebaliknya. Banyaknya kandungan katalis asam memengaruhi proses penumbuhan nanorod ZnOPada proses penumbuhan dengan lingkungan asam (*acidic growth*), larutan dengan pH yang kecil memiliki banyak ion H^+ dan kandungan OH^- yang sedikit. Minimnya ketersediaan ion OH^- menyebabkan Zn^{2+} akan cenderung berikatan dengan oksigen yang sudah berada pada struktur ZnO dan membuat diameter nanorod ZnO menjadi bertambah besar Pada pH yang rendah ada kemungkinan *seed layer* terkikis sehingga distribusi ZnO tidak merata.

Sebaliknya, ketika pH meningkat larutan memiliki kandungan ion H^+ yang lebih sedikit dan kandungan OH^- lebih banyak Dengan demikian, masing-masing ion OH^- akan berikatan dengan ion Zn^{2+} membentuk $Zn(OH)_2$ yang akan menempel pada permukaan *seed layer* ZnO. Kondisi ini akan menybebakan terbentuknya kondisi ini berlangsung selama proses penumbuhan yang akan menghasilkan nanorod ZnO dengan distribusi yang merata di seluruh permukaan *seed layer,* tetapi dengan diameter yang lebih kecil

4. Kesimpulan

Sintesis nanorod ZnO telah dilakukan pada kondisi lingkungan asam dengan dua tahapan yaitu, membuat *seed layer* ZnO dengan metode *sol-gel* lalu proses penumbuhan nanorod ZnO dengan metode *self-assembly*. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan intensitas puncak difraksi sangat tajam pada $2\theta = 34{,}38°$ yang bersesuain bidang hkl (002). Puncak tajam pada (002) ini menunjukkan kristal ZnO dominan mengarah ke sumbu-c dengan struktur kritsal *hexagonal wurtzite.* Seiring dengan meningkatnya pH larutan penumbuh, mulai dari pH 4, 5, dan 6, maka menghasilkan morfologi nanorod ZnO dengan diameter yang semakin kecil dan distribusi yang semakin merata. Pada larutan penumbuh dengan pH 6 menghasilkan morfologi nanorod ZnO dengan diameter nanorods paling kecil yaitu berkisar pada ukuran 220 - 240 nm dan memiliki distribusi yang paling merata.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih disampaikan oleh Penulis kepada Direktorat Riset, Pengabdian dan Inovasi (DPRMI) Universitas Padjadjaran atas dukungan dana penelitian melalui Hibah Riset Unpad (HRU) dengan nomor kontrak 1549/UN6.3.1/PT.00/2023 tanggal 27 Maret 2023.

Daftar Pustaka

[1] X. W. Sun and Yi. Yang. (2020). *ZnO nanostructures and their applications*. Pan Stanford Pub.

[2] F. del Carmen Gómez Torres *et al.* (2022). *Sol-gel/hydrothermal synthesis of well-aligned ZnO nanorods.* Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio.

[3] Dharmanto, H. Saryanto, and D. Sebayang, (2017). *The simple fabrication of nanorods mass production for the dye-sensitized solar cell*. in *MATEC Web of Conferences*. Vol. 101.

[4] M. Sufyan, U. Mehmood, Y. Qayyum Gill, R. Nazar, and A. Ul Haq Khan. (2021). *Hydrothermally synthesize zinc oxide (ZnO) nanorods as an effective photoanode material for third-generation Dye-sensitized solar cells (DSSCs)*. *Mater Lett*, vol. 297.

[5] Y. Zhang. (2017). *ZnO Nanostructures Fabrication and Applications*. pp. P001–P006.

[6] R. Singh, K. Verma, A. Patyal, I. Sharma, dan P. B. Barman. (2019). *Nanosheet and nanosphere morphology dominated photocatalytic & antibacterial properties of ZnO nanostructures*. *Solid State Sci*, vol. 89, no. October 2018, pp. 1–14.

[7] F. Li, G. Wang, Y. Jiao, J. Li, and S. Xie. (2014). *Efficiency enhancement of ZnO-based dye-sensitized solar cell by hollow TiO2 nanofibers*. *J Alloys Compd*, vol. 611, pp. 19–23.

[8] X. Gan, X. Li, X. Gao, and W. Yu. (2009). *Investigation on chemical etching process of ZnO nanorods toward nanotubes*. *J Alloys Compd*, vol. 481, no. 1–2, pp. 397–401.

[9] N. H. Alvi, S. M. Usman Ali, S. Hussain, O. Nur, and M. Willander. (2011). *Fabrication and comparative optical characterization of n-ZnO nanostructures (nanowalls, nanorods, nanoflowers and nanotubes)/p-GaN white-light-emitting diodes. Scr Mater*, vol. 64, no. 8, pp. 697–700.

[10] A. C. Celline. (2017). *Preparasi Lapisan ZnO Nanorod Menggunakan Metoda Self-Assembly Beserta Karakterisasi Sifat Optik, Struktur dan Morfologinya*. Skripsi Universitas Padjadjaran.

[11] K. L. Ching, G. Li, Y. L. Ho, and H. S. Kwok. (2016). *The role of polarity and surface energy in the growth mechanism of ZnO from nanorods to nanotubes*. *CrystEngComm*, vol. 18, no. 5, pp. 779–786.

[12] D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, E. Koudoumas, E. Kymakis, and N. Katsarakis, (2007). *pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth*. Thin Solid Films, vol. 515, no. 24 SPEC. ISS., pp. 8764–8767, 2007.

[13] Y. Liu and W. Gao. (2015). *Growth process, crystal size and alignment of ZnO nanorods synthesized under neutral and acid conditions*. J Alloys Compound, vol. 629, pp. 84–91.