

Sintesis ZnO Berstruktur Nano Menggunakan Campuran Pelarut Air-Etilen Glikol dan Karakterisasi Struktur, Morfologi, dan Energi Celah Pita Partikel

Diterima 22 December 2024
Disetujui 15 Januari 2025
Dipublikasikan 15 September 2024

Cindy Claudia Christanti,^{*a} Didi Prasetyo Benu^a

DOI: 10.32938/jcsa.v2i2.8757

Abstract

Seng oksida (ZnO) adalah salah satu material semikonduktor yang banyak diaplikasikan dalam berbagai bidang, salah satunya adalah sebagai fotokatalis. Karakteristik penting untuk menunjang aplikasi ZnO sebagai fotokatalis adalah luas permukaan dan densitas cacat kristal. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan potensinya sebagai fotokatalis dengan cara mengontrol morfologi dan densitas cacat kristal melalui sintesis menggunakan campuran pelarut air-etilen glikol. Struktur partikel hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar x (XRD), morfologinya diamati menggunakan *Field Emission Scanning Electron Microscope* (FESEM), dan energi celah pita partikel ditentukan menggunakan persamaan Kubelka-Munk berdasarkan spektrum absorpsi yang diukur menggunakan UV-Vis *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS). Hasil penelitian menunjukkan bahwa ZnO berstruktur kristal *wurtzite* dengan morfologi tiga dimensi berstruktur nano berhasil disintesis menggunakan campuran pelarut air-etilen glikol dengan keberadaan urea sebagai agen penghidrolisis. Etilen glikol berperan sebagai *capping agent* yang teradsorpsi ke permukaan kristal ZnO, sehingga mengarahkan pertumbuhan kristal anisotropik dan menghasilkan ZnO berstruktur nano. Meskipun ZnO hasil sintesis memiliki energi celah pita lebar (3,16 eV), keberadaan cacat kristal dapat meningkatkan performanya dalam berbagai aplikasi jika dibandingkan dengan ZnO konvensional. Karakteristik material yang dihasilkan menunjukkan bahwa partikel ZnO hasil sintesis berpotensi memiliki kinerja unggul dalam aplikasinya sebagai fotokatalis.

Kata Kunci: *Capping agent*, Etilen glikol, Karakteristik ZnO, Sintesis ZnO, ZnO berstruktur nano

1. Pendahuluan

Seng oksida (ZnO) merupakan salah satu material semikonduktor yang banyak menarik perhatian dalam beberapa dekade terakhir. Hal ini disebabkan karena ZnO memiliki energi celah pita lebar (3,37 eV) dan energi ikat eksiton yang besar (60 meV) pada suhu ruang.^{1,2} Selain itu, ZnO juga memiliki beberapa keunggulan seperti stabilitas termal dan kimia yang tinggi, ramah lingkungan, tidak beracun, serta memiliki biaya produksi yang murah.³ Keunggulan tersebut membuat ZnO banyak dipalikasi dalam berbagai bidang seperti katalis, fotokatalis, baterai, sensor, sel surya, dan lain sebagainya.⁴⁻⁶ Salah satu aplikasi ZnO yang paling banyak dilaporkan adalah sebagai fotokatalis.

Dalam beberapa tahun terakhir, banyak penelitian yang telah dilakukan untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik berbasis semikonduktor ZnO.⁶⁻⁹ Strategi yang umum dilakukan adalah meningkatkan luas permukaan dan meningkatkan densitas cacat permukaan melalui kontrol bidang muka kristal. Luas permukaan umumnya dapat ditingkatkan dengan cara mereduksi ukuran kristal, namun strategi ini memiliki keterbatasan karena kristal yang sangat kecil tidak stabil secara termodinamika.¹⁰ Strategi lain yang dapat dilakukan untuk meningkatkan luas permukaan ZnO adalah dengan membentuk ZnO berstruktur nano.^{6,11} Selain meningkatkan luas permukaan, ZnO berstruktur nano juga memiliki densitas cacat permukaan

yang tinggi sehingga memiliki potensi aktivitas fotokatalitik yang tinggi.⁷ Oleh karena itu, perlu adanya suatu strategi yang efektif untuk menghasilkan ZnO berstruktur nano dengan karakteristik unggul.

Strategi yang umum dilakukan untuk menghasilkan ZnO berstruktur nano adalah dengan menggunakan *capping agent*. *Capping agent* merupakan senyawa yang berukuran relatif besar dan akan teradsorpsi pada bidang muka (0001) sehingga menghambat pertumbuhan kristal ke arah sumbu *c*. *Capping agent* yang pernah digunakan antara lain polietilen glikol,¹² polivinil pirolidon,¹³ etil selulosa,¹⁴ antosianin,¹⁵ dan etilen glikol.¹⁶ Etilen glikol dapat dijadikan rujukan untuk sintesis ZnO berstruktur nano karena harganya yang relatif lebih murah dibandingkan dengan *capping agent* lainnya.

Pada penelitian ini, kami melakukan sintesis ZnO berstruktur nano menggunakan etilen glikol sebagai *capping agent* dan dengan keberadaan urea sebagai agen penghidrolisis. Etilen glikol berperan dalam mengontrol laju pembentukan kristal ZnO, sedangkan urea berperan dalam menghasilkan morfologi yang homogen. Karakteristik partikel hasil sintesis yang diamati adalah struktur, morfologi, dan energi celah pita partikel. Kami berekspektasi bahwa metode sintesis ini dapat menghasilkan ZnO berstruktur nano dengan karakteristik unik dan memiliki potensi besar untuk dipalikasi sebagai fotokatalis maupun aplikasi lainnya.

^a Program Studi Kimia, Universitas Timor, Kefamenanu 85613, Indonesia. Email: cindyclaudia@unimor.ac.id

2. Eksperimen

2.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah seng nitrat heksahidrat, urea, etilen glikol, dan air bebas ion. Semua bahan tersebut adalah bahan *analytical grade* yang digunakan secara langsung tanpa pemurnian terlebih dahulu.

2.2 Sintesis ZnO berstruktur nano

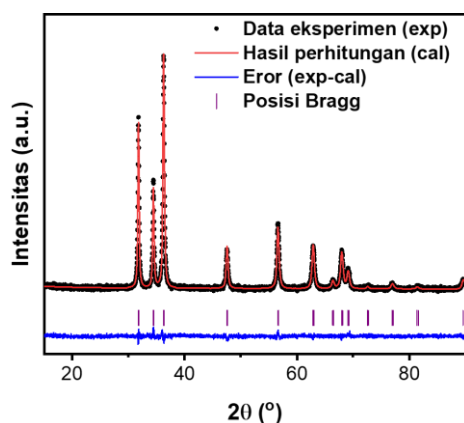
ZnO berstruktur nano disintesis menggunakan prekursor seng nitrat heksahidrat dalam campuran pelarut air-etilen glikol (1:1), serta menggunakan urea sebagai agen penghidrolisis. Padatan seng nitrat dan urea dilarutkan menggunakan 30 mL air bebas ion. Selanjutnya, 30 mL etilen glikol ditambahkan ke dalam larutan tersebut dan diaduk selama 30 menit. Campuran tersebut kemudian dituang ke dalam *Teflon-lined stainless steel autoclave*, dikencangkan, dan dipanaskan dalam oven pada suhu 100 °C selama 12 jam. Setelah didiamkan hingga mencapai suhu ruang, padatan yang terbentuk dipisahkan melalui penyaringan dan dibilas secara berturut-turut menggunakan air bebas ion, etanol, dan aseton. Padatan yang diperoleh kemudian dikeringkan menggunakan oven pada suhu 100 °C selama 4 jam dan dikalsinasi pada suhu 400 °C selama 2 jam.

2.3 Karakterisasi

Struktur partikel yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar X (XRD) Rigaku *Miniflex* dengan radiasi Cu K α . Pola difraksi sampel direkam pada $2\theta=15-90^\circ$. Pola difraksi yang diperoleh diolah lebih lanjut menggunakan metode *Rietveld refinement* dengan bantuan perangkat lunak *Fullprof* (Versi 7.40 –January 2021). Morfologi partikel diamati menggunakan *Field Emission Scanning Electron Microscope* (FESEM) *Hitachi SU8000* dengan *acceleration voltage* 5 kV. Spektrum absorpsi partikel diperoleh melalui pengukuran menggunakan UV-Vis *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS) *Thermoscientific Evolution-220*. Spektrum absorpsi yang diperoleh diolah menggunakan *Tauc plot* persamaan Kubelka-Munk untuk *direct bandgap*.¹⁷

3. Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini, ZnO berstruktur nano disintesis menggunakan campuran pelarut air-etilen glikol dan urea sebagai agen penghidrolisis. Penambahan etilen glikol berperan sebagai *capping agent* yang teradsorpsi ke permukaan kristal ZnO,¹⁸ sehingga menghambat laju pertumbuhan kristalnya.



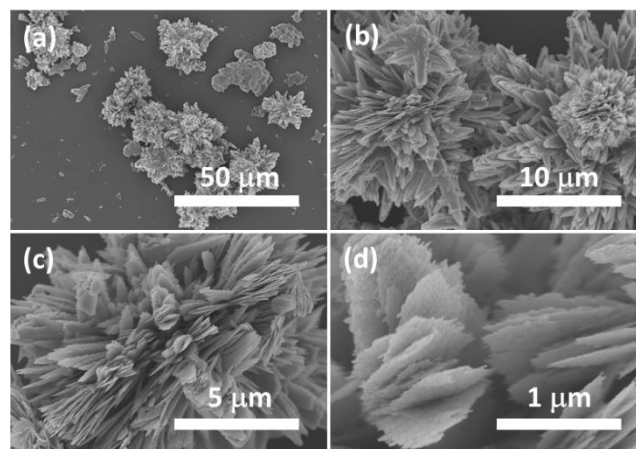
Gambar 1. Pola difraksi partikel hasil sintesis.

Pertumbuhan kristal ZnO yang lambat tersebut menghasilkan ZnO berstruktur nano.

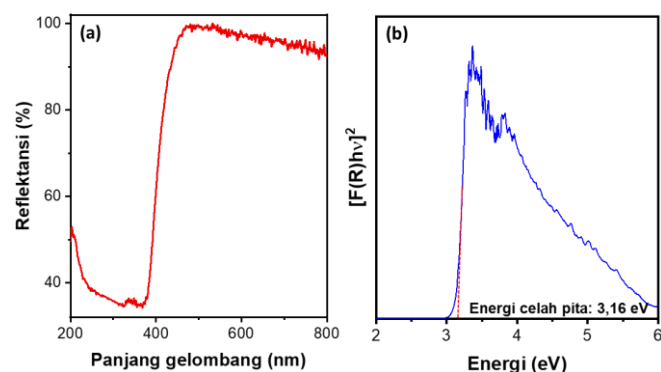
Keberhasilan sintesis ZnO dikonfirmasi melalui pengukuran menggunakan XRD. **Gambar 1** menunjukkan pola difraksi partikel hasil sintesis. Pola difraksi tersebut menunjukkan bahwa puncak-puncak yang teramati sesuai dengan pola difraksi ZnO berstruktur kristal *wurtzite* (simetri grup ruang *P63mc*, CIF 2300450).¹⁹ Selain itu, dapat dilihat bahwa pola difraksi partikel hasil sintesis memiliki error yang sangat kecil. Hal ini menunjukkan bahwa sampel hasil sintesis adalah ZnO dengan kemurnian tinggi. Dari perhitungan menggunakan metode *Rietveld refinement* diperoleh parameter kisi ZnO hasil sintesis adalah $a=b=3.2508 \text{ \AA}$ dan $c=5.2079 \text{ \AA}$.

Selain struktur partikel, dilakukan juga karakterisasi partikel hasil sintesis menggunakan FESEM untuk mengetahui morfologinya. **Gambar 2** menunjukkan citra FESEM partikel hasil sintesis pada berbagai perbesaran. Pola XRD dan citra FESEM tersebut mengkonfirmasi bahwa partikel yang dihasilkan adalah ZnO berstruktur nano. Pada perbesaran rendah (**Gambar 2a**), dapat dilihat bahwa partikel yang dihasilkan memiliki bentuk yang tidak homogen. Pada perbesaran yang lebih tinggi (**Gambar 2b** dan **2c**), terlihat bahwa partikel yang dihasilkan memiliki bentuk tiga dimensi yang tersusun atas sub-unit kristal. Hal tersebut teramati lebih jelas pada perbesaran 50000 kali (**Gambar 2d**), di mana partikel tersebut berbentuk tiga dimensi yang tersusun atas sub-unit *nanosheets*. Pembentukan ZnO berstruktur nano ini disebabkan karena pertumbuhan kristal anisotropik karena adanya *capping agent* etilen glikol. Partikel ZnO berstruktur nano memiliki potensi yang besar dalam berbagai aplikasi karena kombinasi sifat unik dari bentuk tiga dimensi dan struktur nano penyusunnya.

Salah satu aplikasi material ZnO yang paling umum adalah fotokatalis. Dalam aplikasi tersebut, salah satu parameter penting yang perlu diperhatikan adalah energi celah pita. Untuk memperoleh informasi tersebut, dilakukan karakterisasi partikel hasil sintesis menggunakan UV-Vis DRS. **Error! Reference source not found.** menunjukkan spektrum absorpsi partikel hasil sintesis beserta *Tauc plot* untuk menentukan energi celah pita. Spektrum absorpsi pada **Error! Reference source not found.a** menunjukkan adanya serapan pada kisaran panjang gelombang 390 nm (3 eV). Posisi serapan tersebut



Gambar 2. Citra SEM partikel hasil sintesis; (a) perbesaran 5000 kali, (b) perbesaran 10000 kali, (c) perbesaran 20000 kali, (d) perbesaran 50000 kali.



Gambar 3. (a) Spektrum absorpsi partikel hasil sintesis, (b) Tauc plot untuk menentukan energi celah pita partikel.

merupakan ciri khas serapan pada semikonduktor yang memiliki energi celah pita lebar.^{20,21}

ZnO merupakan jenis semikonduktor yang memiliki *direct bandgap*. Nilai *direct bandgap* ZnO ditentukan menggunakan model Kubelka-Munk. Error! Reference source not found. **b** menunjukkan *Tauc plot* dari fungsi Kubelka-Munk untuk *direct bandgap* sampel ZnO hasil sintesis. Dari pendekatan tersebut diperoleh nilai energi celah pita partikel ZnO hasil sintesis adalah 3,16 eV. Nilai energi celah pita tersebut mengindikasikan bahwa partikel ZnO tersebut hanya bisa aktif sebagai fotokatalis jika terpapar sinar UV. Selain itu, ZnO hasil sintesis juga memiliki densitas cacat kristal tinggi yang ditandai dengan adanya lekukan pada bagian tepi pita serapan.⁷ Keberadaan cacat kristal dapat berkontribusi baik dalam aplikasinya sebagai fotokatalis maupun berbagai aplikasi lainnya.

4. Kesimpulan

ZnO berstruktur kristal *wurtzite* dengan morfologi tiga dimensi berstruktur nano berhasil disintesis menggunakan campuran pelarut air-etilen glikol dengan keberadaan urea sebagai agen penghidrolisis. Etilen glikol berperan sebagai *capping agent* yang teradsorpsi ke permukaan kristal ZnO, sehingga mengarahkan pertumbuhan kristal anisotropik dan menghasilkan ZnO berstruktur nano. Meskipun ZnO hasil sintesis memiliki energi celah pita lebar (3,16 eV), keberadaan cacat kristal dapat meningkatkan performanya dalam berbagai aplikasi jika dibandingkan dengan ZnO konvensional.

Konflik Kepentingan

Semua penulis mengkonfirmasi bahwa tidak terdapat konflik kepentingan pada artikel ini.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Institut Teknologi Bandung dan *National Institute for Materials Science*, Jepang atas dukungannya dalam mengkarakterisasi material hasil sintesis.

Daftar Pustaka

- (1) Panigrahi, S.; Sarkar, S.; Basak, D. Metal-Free Doping Process to Enhance the Conductivity of Zinc Oxide Nanorods Retaining the Transparency. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (5), 2709–2716. <https://doi.org/10.1021/am300348g>.
- (2) Xu, X.; Chen, Y.; Zhang, G.; Bian, H.; Zhao, M.; Ma, S. Optical Properties and the Band-Gap Variation in Diverse Zn_{1-x}S_xO Nanostructures. *Superlattices Microstruct.* **2018**, *123*, 349–357. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.09.021>.
- (3) Adeel, M.; Saeed, M.; Khan, I.; Muneer, M.; Akram, N. Synthesis and Characterization of Co–ZnO and Evaluation of Its Photocatalytic Activity for Photodegradation of Methyl Orange. *ACS Omega* **2021**, *6* (2), 1426–1435. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05092>.
- (4) Septiani, N. L. W.; Saputro, A. G.; Kaneti, Y. V.; Maulana, A. L.; Fathurrahman, F.; Lim, H.; Yulianto, B.; Nugraha; Dipojono, H. K.; Golberg, D.; Yamauchi, Y. Hollow Zinc Oxide Microsphere–Multiwalled Carbon Nanotube Composites for Selective Detection of Sulfur Dioxide. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3* (9), 8982–8996. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c01707>.
- (5) Sharma, V.; Kumar, A.; Kumar, A.; Krishnan, V. Enhanced Photocatalytic Activity of Two Dimensional Ternary Nanocomposites of ZnO–Bi₂WO₆–Ti₃C₂ MXene under Natural Sunlight Irradiation. *Chemosphere* **2022**, *287*, 132119. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132119>.
- (6) Benu, D. P.; Andriani, A.; Silmi, N.; Steky, F. V.; Failamani, F.; Yulianto, B.; Mukti, R. R.; Suendo, V. Macroemulsion-Mediated Synthesis of Fibrous ZnO Microrods and Their Surface Morphology Contribution to the High Photocatalytic Degradation Rate. *New J. Chem.* **2023**, *47* (1), 428–442. <https://doi.org/10.1039/D2NJ04862K>.
- (7) Andriani, A.; Benu, D. P.; Megantari, V.; Yulianto, B.; Mukti, R. R.; Ide, Y.; Chowdhury, S.; Amin, M. A.; Kaneti, Y. V.; Suendo, V. Role of Urea on the Structural, Textural, and Optical Properties of Macroemulsion-Assisted Synthesized Holey ZnO Nanosheets for Photocatalytic Applications. *New J. Chem.* **2022**, *46* (20), 9897–9908. <https://doi.org/10.1039/D2NJ00184E>.
- (8) Chen, W.; Liu, Q.; Tian, S.; Zhao, X. Exposed Facet Dependent Stability of ZnO Micro/Nano Crystals as a Photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *470*, 807–816. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.206>.
- (9) Jeong, H. W.; Choi, S.-Y.; Hong, S. H.; Lim, S. K.; Han, D. S.; Abdel-Wahab, A.; Park, H. Shape-Dependent Charge Transfers in Crystalline ZnO Photocatalysts: Rods versus Plates. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (37), 21331–21338. <https://doi.org/10.1021/jp506032f>.
- (10) Nanev, C. N. Thermodynamic and Molecular-Kinetic Considerations of the Initial Growth of Newly Born Crystals; Crystal Size Distribution; Dissolution of Small Crystals during Ostwald Ripening Due to Temperature Changes. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2023**, *69* (2), 100604. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2023.100604>.
- (11) Sahu, K.; Kar, A. K. Counterion-Induced Tailoring of Energy Transfer in Hydrothermally Grown Nanostructured ZnO for Photocatalysis. *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21* (7), 3656–3667. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01202>.
- (12) Liu, Y.; Liu, H.; Zhang, Q.; Li, T. Adjusting the Proportions of {0001} Facets and High-Index Facets of ZnO Hexagonal Prisms and Their Photocatalytic Activity. *RSC Adv.* **2017**, *7* (6), 3515–3520. <https://doi.org/10.1039/C6RA24912D>.

- (13) Hussain, S.; Liu, T.; Kashif, M.; Cao, S.; Zeng, W.; Xu, S.; Naseer, K.; Hashim, U. A Simple Preparation of ZnO Nanocones and Exposure to Formaldehyde. *Mater. Lett.* **2014**, *128*, 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.115>.
- (14) Chetia, T. R.; Ansari, M. S.; Qureshi, M. Ethyl Cellulose and Cetrimonium Bromide Assisted Synthesis of Mesoporous, Hexagon Shaped ZnO Nanodisks with Exposed $\pm\{0001\}$ Polar Facets for Enhanced Photovoltaic Performance in Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (24), 13266–13279. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01039>.
- (15) Septiani, N. L. W.; Yulianto, B.; Iqbal, M.; Nugraha. Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Anthocyanin as a Capping Agent. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *202*, 012070. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/202/1/012070>.
- (16) Ashoka, S.; Nagaraju, G.; Tharamani, C. N.; Chandrappa, G. T. Ethylene Glycol Assisted Hydrothermal Synthesis of Flower like ZnO Architectures. *Mater. Lett.* **2009**, *63* (11), 873–876. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.054>.
- (17) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>.
- (18) Akhil, K.; Jayakumar, J.; Gayathri, G.; Khan, S. S. Effect of Various Capping Agents on Photocatalytic, Antibacterial and Antibiofilm Activities of ZnO Nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. B* **2016**, *160*, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.03.015>.
- (19) Schreyer, M.; Guo, L.; Thirunahari, S.; Gao, F.; Garland, M. Simultaneous Determination of Several Crystal Structures from Powder Mixtures: The Combination of Powder X-Ray Diffraction, Band-Target Entropy Minimization and Rietveld Methods. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47* (2), 659–667. <https://doi.org/10.1107/S1600576714003379>.
- (20) Talam, S.; Karumuri, S. R.; Gunnam, N. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. *Int. Sch. Res. Not.* **2012**, *2012* (1), 372505. <https://doi.org/10.5402/2012/372505>.
- (21) Imangholi, B.; Hasselbeck, M. P.; Sheik-Bahae, M. Absorption Spectra of Wide-Gap Semiconductors in Their Transparency Region. *Opt. Commun.* **2003**, *227* (4), 337–341. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2003.09.044>.