

Pengaruh Konsentrasi *Hexamethylene-Tetramine* (HMTA) Terhadap Morfologi dan Kristalinitas Nanorod ZnO yang Disintesis Menggunakan Metode Hidrotermal

Muhammad Syaugi Aldilla*, Muldarisnur

Laboratorium Fisika Material, Jurusan Fisika
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas
Kampus UNAND Limau Manis, Padang, 25163 Indonesia
*sogi.aldilla@gmail.com

ABSTRAK

Nanopartikel ZnO telah berhasil disintesis dengan menggunakan metode hidrotermal dengan kontrol konsentrasi HMTA. HMTA divariasikan dengan perbandingan konsentrasi 1:1, 1:2, 1:3 dan 1:5. Sampel dikarakterisasi dengan *Scanning Microscope Electron* (SEM) dan *X-ray Diffraction* (XRD). Dari hasil penelitian diperoleh bahwa nanopartikel yang terbentuk berbentuk nanorod dan memiliki kristalinitas yang tinggi dengan fasa *hexagonal wurtzite*. Penambahan konsentrasi memperbesar diameter kristal dengan diameter rata-rata terbesar $53,9 \pm 3,7$ nm. Besar densitas dislokasi juga berkurang seiring pertambahan konsentrasi HMTA. Hasil penelitian membuktikan bahwa konsentrasi HMTA memberikan peran penting untuk mengontrol kristalinitas dan bentuk nanopartikel.

Kata kunci: nanorod, ZnO, hidrotermal, HMTA, kristalinitas.

ABSTRACT

ZnO nanoparticles were successfully synthesized using the hydrothermal method with controlled HMTA concentration. HMTA are varied by the ratio 1:1, 1:2, 1:3 and 1:5. Samples are characterized by Scanning Microscope Electron (SEM) and X-ray Diffraction (XRD). The produced sample has obtained nanoparticles formed in the form of nanorods and have high crystallinity with the hexagonal wurtzite structure. The addition of HMTA concentration increased the diameter of the crystal with the largest average diameter of 53.9 ± 3.7 nm. The amount of dislocation density also decreases with increasing concentration of HMTA. The results revealed that HMTA concentrations play a vital role in controlling the crystallinity and shape of nanoparticles.

Keywords: nanorods, ZnO, hydrothermal, HMTA, crystallinity.

I. PENDAHULUAN

ZnO adalah material semikonduktor multifungsi dengan energi ikat eksiton yang besar (60 meV) pada suhu ruang, tidak beracun, transparan pada rentang cahaya tampak, serta memiliki karakteristik absorpsi sinar UV yang besar (Yuwono dan Dharma, 2011 ; Caglar dkk., 2009). ZnO juga merupakan senyawa yang dapat dibuat dalam bentuk satu dimensi (*rod, tube, wire dan nail*), dua dimensi (*sheet, hexagon, tower dan comb*) dan tiga dimensi (*flower*) (Zhang dkk., 2007). Selain itu, ZnO memiliki *band gap* yang lebar yakni 3,3 eV, resistivitas yang tinggi yaitu $10^{-4} - 10^{12} \Omega\text{cm}$, dan mobilitas elektron yang tinggi sebesar $200 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Bacaksiz dkk., 2008). ZnO banyak digunakan sebagai perangkat optoelektronik, seperti : *microwave absorber, light emitting diode* (LED), *optical switches, solar cells, chemical sensors* dan *field effect transistor*.

Berbagai metode dapat digunakan untuk mensintesis nanopartikel ZnO berkualitas tinggi. Secara umum metode tersebut terbagi dua yaitu proses fasa uap (*vapor-phase process*) dan proses kimia basah (*wet chemical process*). Proses fasa uap seperti *spray pyrolysis* (Benramache dkk., 2013), *radio frequency magnetron sputtering* (Nagaraja dkk., 2013) dan *chemical vapor deposition* (CVD) (Zhong dkk., 2012) menghasilkan nanorod ZnO berkualitas tinggi, namun memerlukan peralatan yang rumit dan mahal. Untuk melakukan sintesis dengan proses tersebut dibutuhkan kondisi-kondisi tertentu seperti suhu tinggi (≥ 400 °C), tekanan rendah (vakum) dan kontrol kelembaban yang baik. Kondisi yang cukup rumit ini mengakibatkan sulitnya dilakukan fabrikasi massal nanorod ZnO dengan metode tersebut.

Proses kimia basah seperti sol-gel (Yuwono dan Dharma, 2011), hidrotermal (Polsongkram dkk., 2018), *spin coating*, atau *electrodeposition* (Fujimoto dkk., 2013) sekarang ini dianggap lebih menjanjikan untuk fabrikasi nanorod ZnO dalam skala besar. Secara umum metode kimia basah memiliki keunggulan pada proses produksi yang relatif murah, ramah

lingkungan dan dapat dilakukan pada suhu relatif rendah. Rendahnya suhu proses tersebut seringkali berakibat pada rendahnya kristalinitas nanostruktur ZnO yang dihasilkan. Yuwono dan Dharma (2011) mensintesis nanorod ZnO menggunakan metode sol-gel dengan memvariasikan konsentrasi *Polyethylene Glycol* (PEG) menemukan bahwa panjang dan diameter nanorod meningkat secara linear terhadap suhu 75 °C dari 157–464 nm. PEG sayangnya kurang cocok untuk digunakan pada metode hidrotermal karena mudah menguap.

Metode hidrotermal memungkinkan kontrol atas pertumbuhan kristalit pada suhu rendah dan tanpa memerlukan peralatan canggih dan mahal, sehingga memungkinkan produksi nanorod ZnO dalam skala besar. Polsongkram dkk (2018) menemukan bahwa diameter nanorod ZnO yang dihasilkan menggunakan metode hidrotermal turun secara eksponensial dari 5 µm – 100 nm ketika suhu divariasikan 60 – 95 °C.

Hexamethylene-tetramine (HMTA) memang sudah lazim digunakan dalam proses sintesis nanorod ZnO. Hingga saat ini belum ada penelitian tentang pengaruh konsentrasi HMTA terhadap morfologi dan kristalinitas nanorod ZnO. Parameter kristalinitas yang akan dianalisa adalah ukuran diameter kristal dan densitas dislokasi nanopartikel. Dislokasi pada kristal merupakan pergeseran atau pegerakan domain atau atom-atom di dalam sistem kristal akibat tegangan mekanik yang dapat menciptakan deformasi plastis (perubahan dimensi secara permanen).

Pada penelitian ini nanorod ZnO akan disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan memvariasikan HMTA dan menganalisis pengaruhnya terhadap morfologi dan tingkat kristalinitas nanorod ZnO. HMTA dipilih karena berperan sebagai pengontrol larutan prekursor sehingga diharapkan dapat menentukan bentuk dan meningkatkan kristalinitas nanorod ZnO yang dihasilkan.

II. METODE

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Agustus 2018 sampai Maret 2019. Pembuatan sampel dilakukan di Laboratorium Fisika Material Jurusan Fisika Universitas Andalas. Sampel disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan bantuan reaktor *autoclave*.

2.1 Sintesis

Sintesis *nanorod* ZnO dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal (Polsongkram, 2013). Sehingga, *nanorod* ZnO terbentuk didapatkan dari persamaan kimia sebagai berikut :



Larutan *zinc nitrate* dan larutan *Hexamethylenetetramine* diaduk menggunakan *magnetic stirrer* di labu erlenmeyer selama 30 menit dengan perbandingan konsentrasi mol larutan masing-masing 1:1, 1:2, 1:3, dan 1:5. Larutan lalu dimasukan ke dalam wadah *autoclave* lalu dipanaskan di oven pada temperatur 95 °C selama 8 jam. Kemudian, *autoclave* dibuka setelah mencapai temperatur ruangan. Larutan di dalam *autoclave* dipindahkan ke gelas erlenmeyer. Sampel diamati untuk mengetahui bubuk ZnO berwarna putih yang mengendap pada labu erlenmeyer. Bubuk ZnO berwarna putih tersebut dikeringkan pada temperatur ruang.

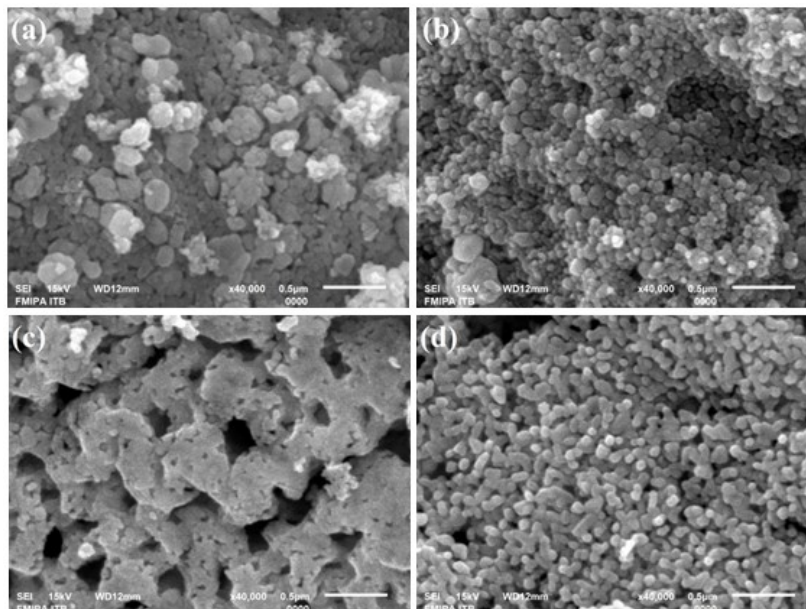
2.2 Pengolahan Data

Bentuk morfologi nanorod ZnO yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan SEM. Ukuran kristal dari nanorod ZnO yang dihasilkan dianalisis dengan menggunakan XRD.

III. HASIL DAN DISKUSI

3.1 Morfologi Nanorod ZnO

Pengaruh perbandingan konsentrasi HMTA terhadap morfologi nanorod ZnO ditentukan menggunakan SEM dengan perbesaran citra SEM 40.000 \times . Gambar 1 menunjukkan hasil karakterisasi SEM ZnO yang disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan variasi konsentrasi HMTA.

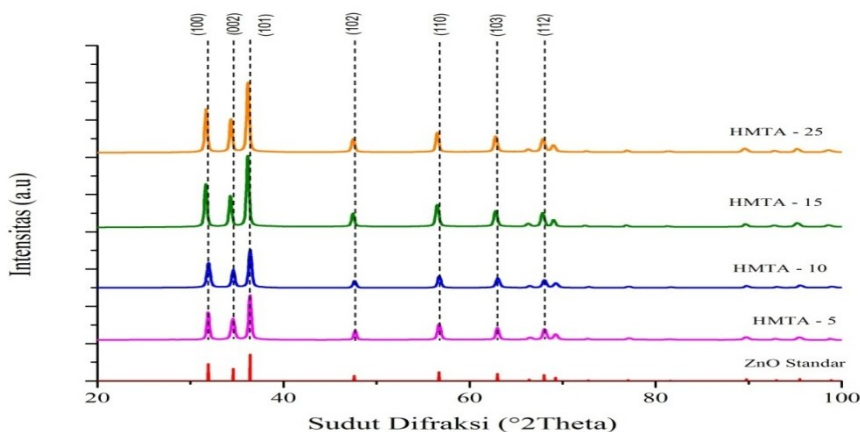


Gambar 1 Citra SEM sampel ZnO yang disintesis dengan konsentrasi HMTA : (a) 5 mM, (b) 10 mM, (c) 15 mM, (d) 25 mM.

Gambar 1(a) menunjukkan bahwa nanorod yang terbentuk masih tidak seragam, hal ini dibuktikan dengan adanya perbedaan ukuran yang signifikan pada nanorod. Ukuran yang lebih seragam ditunjukkan pada Gambar 1(b). Penambahan konsentrasi HMTA memperlihatkan bahwa mulai terbentuknya nanorod dengan ukuran yang lebih kecil dan seragam. Nanorod tumbuh secara tegak lurus satu sama lainnya, namun masih terjadi aglomerasi pada bagian batang sehingga nanorod tampak seperti menyatu. Gambar 1(c) menunjukkan terjadinya aglomerasi dari sampel yang terbentuk sehingga menyebabkan nanorod mempunyai bentuk yang berbeda dari ketiga sampel lainnya. Aglomerasi terjadi akibat sampel disintesis terlebih dahulu dibandingkan sampel lainnya, sehingga sampel ini lebih lama tersimpan daripada dibandingkan lainnya. Struktur nanorod yang seragam terlihat pada Gambar 1(d) dengan konsentrasi HMTA yang digunakan yaitu 25 mM. Nanorod tumbuh tegak lurus satu sama lainnya. HMTA masuk ke dalam proses nukleasi ZnO dan menghalangi pembentukan nanorod pada substrat dengan mencegah endapan yang homogen, sehingga saat HMTA dicampurkan maka akan ada bentuk *rod* yang dihasilkan (Feng dkk, 2015).

3.2 Struktur Kristal Nanorod ZnO

Struktur dan ukuran kristal dari nanopartikel ZnO dapat diketahui menggunakan XRD. Parameter kristalinitas yang akan dianalisa adalah ukuran diameter kristal dan densitas dislokasi nanopartikel. Gambar 2 adalah difraktogram XRD yang menampilkan puncak-puncak difraksi dari sampel. Pola difraksi keempat sampel yang dibandingkan dengan masing-masing pola difraksi standar dari ICDD menunjukkan bahwa sampel yang dihasilkan adalah ZnO. Puncak tertinggi berada pada Miller dengan indeks (101) pada posisi 2θ dengan rentang nilai $36,137^\circ$ - $36,396^\circ$. Pengaruh konsentrasi HMTA berbanding lurus dengan puncak tertinggi grafik yang dihasilkan, semakin tinggi konsentrasi HMTA pada sampel maka puncak grafik yang dihasilkan pada pola difraksi akan semakin tinggi.

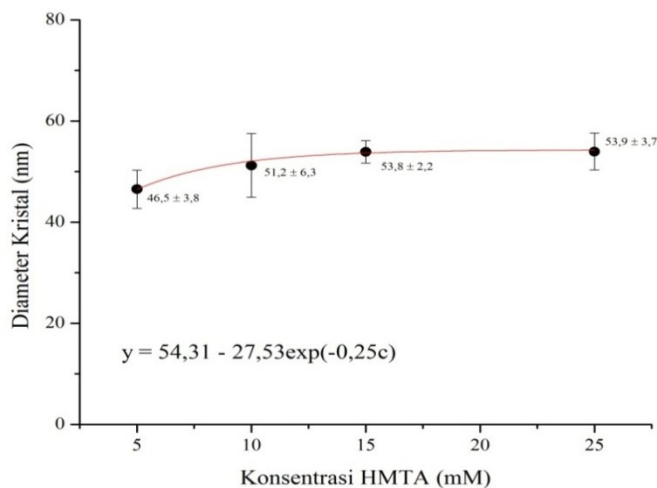


Gambar 2 Pola difraksi sinar-X nanorod ZnO dengan konsentrasi HMTA 5 mM, 10 mM dan 25 mM

Tabel 1 Perbandingan parameter kristal ZnO untuk setiap sampel

Sampel	2θ (°)	Sistem kristal	α	β	γ	a (Å)	b (Å)	c (Å)
HMTA 5	36,396	hexagonal	90°	90°	120°	3,2427	3,2427	5,1948
HMTA 10	36,377	hexagonal	90°	90°	120°	3,2465	3,2465	5,2030
HMTA 15	36,137	hexagonal	90°	90°	120°	3,2568	3,2568	5,2125
HMTA 25	36,157	hexagonal	90°	90°	120°	3,2568	3,2568	5,2125

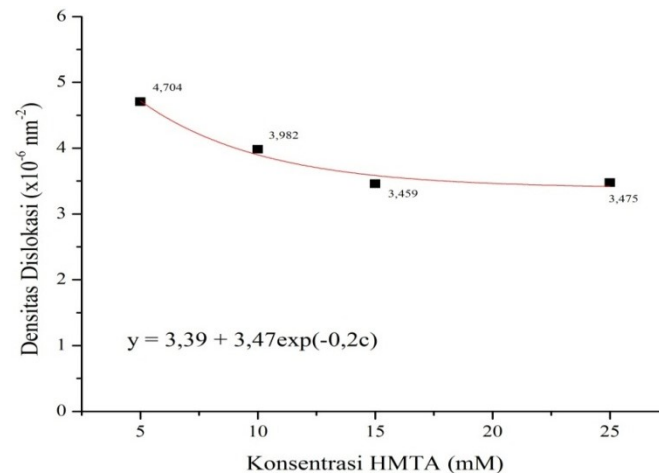
Tabel 1 menunjukkan perbandingan parameter kristal ZnO untuk setiap sampel. Pengaruh konsentrasi HMTA tidak merubah sistem kristal masing-masing sampel. Secara relatif puncak tertinggi sedikit bergeser ke kiri. Semakin besar konsentrasi HMTA yang digunakan maka sudut puncak difraksi dihasilkan semakin kecil. Kecilnya sudut ini akan berpengaruh terhadap jarak antar bidang miller hkl pada kisi kristal (d_{hkl}). Besarnya d_{hkl} berbanding lurus terhadap besar konstanta kisi, sehingga jika d_{hkl} semakin besar maka jarak antar atom akan semakin besar.



Gambar 3 Diagram konsentrasi HMTA terhadap diameter kristal nanopartikel ZnO yang terbentuk

Gambar 3 merupakan diagram konsentrasi HMTA terhadap diameter kristal nanopartikel ZnO yang terbentuk. Semakin besar konsentrasi HMTA yang digunakan maka diameter kristal dari nanopartikel ZnO yang terbentuk akan semakin besar. Ukuran diameter kristal nanopartikel ZnO naik secara eksponensial terhadap konsentrasi HMTA sesuai persamaan $y = 54,31 - 27,53 \exp(-0,25c)$. Perbedaan tersebut terjadi karena HMTA akan terurai saat dipanaskan, sehingga akan membentuk formaldehid dan amonia. Amonia akan

bereaksi dengan air untuk memproduksi OH^- yang berperan dapat proses kristalisasi dari ZnO (Feng dkk, 2015).



Gambar 4 Diagram konsentrasi HMTA terhadap dislokasi densitas nanorod ZnO

Gambar 4 merupakan diagram konsentrasi HMTA terhadap dislokasi densitas *nanorod* ZnO yang terbentuk. Secara umum variasi konsentrasi HMTA berbanding terbalik terhadap densitas dislokasi yang terbentuk. Semakin besar konsentrasi HMTA yang digunakan menyebabkan semakin kecilnya nilai dislokasi densitas pada kristal *nanorod*. Ukuran (diameter dan panjang) nanopartikel berkurang dengan konsentrasi HMTA sesuai persamaan $y = 3,39 + 3,47\exp(-0,2c)$. Sebaliknya diameter kristal bertambah dengan konsentrasi HMTA, artinya jumlah domain di dalam partikel berkurang dengan konsentrasi HMTA. Dengan berkurangnya jumlah domain, batas antara domain (*domain boundaries*) yang tidak lain adalah dislokasi juga berkurang.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa nanopartikel ZnO yang terbentuk memiliki struktur *nanorod*. Konsentrasi HMTA mempengaruhi geometri dan ukuran kristal nanopartikel ZnO yang terbentuk. Semakin besar konsentrasi HMTA maka panjang dan diameter nanopartikel akan semakin kecil sedangkan ukuran kristal semakin besar. Nanopartikel ZnO yang terbentuk berupa nanopartikel dengan struktur kristal *hexagonal* serta struktur kristal ZnO tidak bergantung pada konsentrasi HMTA.

DAFTAR PUSTAKA

- Bacaksiz, E., Parlak, M., Tomakin, M., Ozcelik, A., Karakiz, M., Altunbas, M., The Effect of Zinc Nitrate, Zinc Acetate and Zinc Chloride Precursors on Investigation of Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films, *Journal of Alloys and Compounds* **466**, 447-450 (2008).
- Benramache, S., Chabane, F., Benhaoua, B., Lemmadi, F.Z., Influence of Growth Time on Crystalline Structure, Conductivity and Optical Properties of ZnO Thin Films, *Journal Semiconductor* **02001**, 1-4 (2013).
- Caglar, Y., Aksoy, S., Ilcan, S., Caglar, M., Crystalline Structure and Morphological Properties of Undoped and Sn Doped ZnO thin films, *Superlattices and Microstructures* **46**, 469-475 (2009).
- Feng, W., Wang, B., Huang, P., Wang, X., Yu, J., Wang, C., Wet Chemistry Synthesis of ZnO Crystals with Hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the Role of HMTA in the Formation ZnO Crystals, *Material Science in Semiconductor Processing* **41**, 462-469 (2015).
- Fujimoto, K., Oku, T., Akiyama, T., Suzuki, A., Fabrication and Characterization of Copper Oxide-Zinc Oxide Solar Cells Prepared by Electrodeposition, *Journal Physics Conference Series* **43**, 1-7 (2013).

- Nagaraja, K.K., Pramodini, S., Nagaraja, H.S., Effect of Annealing on The Structural and Nonlinear Optical Properties of ZnO Thin Films Under CW Regime, *Journal Applied Physics D* **46**, 055106 (2013).
- Polsongkram, D., Chamminok, P., Pukird, S., Chow, L., Lupan, O., Chai, G., Khallaf, H., Park, S., Schulte, A., Effect of Synthesis on The Growth of ZnO Nanorods via Hydrothermal Method, *Physica B* **403**, 3713-3717 (2008).
- Yuwono, A.H dan Dharma, H., Fabrikasi Nanorod Seng Oksida (ZnO) Menggunakan Metode Sol-Gel dengan Variasi Kosentrasi Polyethylene Glycol dan Waktu Tunda Evaporasi Amonia, *Majalah Metalurgi* **26**, 101-108 (2011).
- Zhang, H., Feng, J., Wang, J., Zhang, M., Preparation of ZnO Nanorods Through Wet Chemical Method, *Material Letters* **61**, 5202-5205 (2007).
- Zhong, G., Kalam, A., Al-shihri, A.S., Su, Q., Li, J., Du, G., Low Temperature growth of Well-Aligned ZnO Nanorods / Nanowires on Flexible Graphite Sheet and Their Photoluminescence Properties, *Materials Research Bulletin* **47**, 1467-1470 (2012).