



## PENGARUH *ETHYLENEDIAMINE TETRA ACETATE* DAN pH LARUTAN TERHADAP KARAKTERISTIK *NANORODS ZnO*

Resydina Amelia\*) dan Harjito

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

### Info Artikel

Sejarah Artikel:  
Diterima Juni 2016  
Disetujui Juli 2016  
Dipublikasikan Agustus 2016

Kata Kunci:  
lapis tipis  
*nanorods*  
sol-gel  
seng oksida

### Abstrak

Telah dilakukan sintesis preparasi *seed layer ZnO nanorods* dengan metode sol-gel. Selain itu juga dilakukan sintesis penumbuhan *ZnO nanorods* dengan metode *chemical bath deposition* (CBD). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kristalinitas dan morfologi *ZnO nanorods* yang ditumbuhkan pada substrat kaca. Dalam sintesis ini digunakan prekursor  $Zn(CH_3COO)_2$  yang ke dalamnya ditambahkan larutan EDTA yang divariasi konsentrasinya. Selanjutnya dalam perlakuan penumbuhan *ZnO nanorods* pH larutan campuran  $Zn(NO_3)_2$  dengan HMTA divariasi. Sampel hasil sintesis kemudian dianalisis dengan menggunakan XRD untuk mengetahui kristalinitas dan SEM untuk mengetahui morfologi. Data analisis XRD menunjukkan bahwa posisi puncak-puncak difraksi sinar-X *ZnO nanorods* sesuai dengan data JCPDS *ZnO No. 34-1451* yang menunjukkan bahwa sampel mengandung senyawa kristal ZnO. Kristal tersebut berbentuk *hexagonal wurtzite*. Dengan ukuran partikel berkisar antara 40-80 nm. Berdasarkan hasil pemindaian SEM, diketahui bahwa diameter rata-rata partikel berkisar antara 221-666 nm.

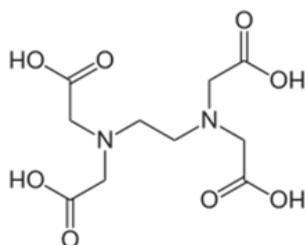
### Abstract

The synthesis of preparation seed layer ZnO nanorods with sol-gel method has been conducted. ZnO growth synthesis had also been done using Chemical Bath Deposition (CBD) method.  $Zn(CH_3COO)_2$  precursor which is being added by EDTA liquid variation is used in this synthesis. Afterward, in the ZnO growth treatment, the pH of the liquid mixture of  $Zn(NO_3)_2$  and HMTA is being varied. The result samples were analyzed using XRD to find the crystallinity and SEM to find the morphology of sampel. The result of XRD analysis show that the peak of ZnO nanorods X-ray diffraction contains ZnO crystal (Compare with JCPDS of ZnO No. 34-1451). The crystal comes in hexagonal wurtzite form which size is 40-80 nm in length. The result of SEM analysis shows that the average diameter of the particle is 221-666 nm.

## Pendahuluan

*Nanorods* adalah salah satu morfologi objek nano, yang vertikal dan berukuran sangat kecil. Setiap dimensi berkisar 1-100 nm. Material yang banyak dimanfaatkan dan dapat disintesis sebagai *nanorods* material adalah semikonduktor. Salah satu material semikonduktor yang disintesis berskala nano adalah ZnO. Semikonduktor ZnO merupakan senyawa semikonduktor yang mempunyai sifat elektronik dan fotonik penting karena memiliki stabilitas termal dan kimia yang baik, energi *gap* sebesar 3,37 eV pada suhu kamar, sehingga mampu menyerap cahaya dengan panjang gelombang sekitar 400 nm, dan energi ikat eksiton yang besar (60 meV). Seng oksida mempunyai banyak aplikasi yang menarik seperti pada solar sel, pelapis konduktif transparan, sensor gas, serta material elektron dan fotoluminesen. Selain itu, ZnO memiliki kestabilan terhadap perlakuan kimia dan panas, melimpah di alam, dan tidak beracun. Struktur ZnO *nanorods* ini diyakini mampu memberikan pengaruh besar dalam kehidupan manusia dalam berbagai bidang.

Parameter fisik penumbuhan ZnO *nanorods* antara lain ukuran partikel, morfologi, dan kristalinitas. Penambahan EDTA (*ethylenediamine tetra acetic acid*) dapat mempengaruhi pengintian dan penumbuhan kinetik dari partikel. EDTA menyediakan halangan sterik yang menghalangi penumbuhan dan penumpukan partikel, juga dapat menurunkan tegangan permukaan, dapat memperkecil ukuran partikel. EDTA adalah sebuah bahan pendesorpsi yang dapat membentuk senyawa kompleks dengan ion logam. Senyawa EDTA yang berfungsi sebagai penitrasi atau pengompleks logam biasanya berupa garam Na<sub>2</sub>EDTA (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y). EDTA adalah suatu aminopolikarboksilat dan tidak berwarna, zat padat yang larut dalam air.



**Gambar 1.** Struktur molekul asam etilenediaminetetraasetat

Untuk menghasilkan ZnO dengan struktur yang seragam dan terorientasi dengan baik biasanya digunakan metode fasa uap, salah satu

metodenya yaitu *Chemical bath deposition* (CBD). Metode CBD merupakan metode sederhana, tidak memerlukan peralatan modern yang canggih sehingga metode ini dikenal sebagai metode sintesis paling murah. Melalui metode CBD beberapa faktor pertumbuhan seperti morfologi, ukuran kristal, dan tingkat kristalinitas dapat dikontrol dengan mudah dengan memvariasi pH larutan, temperatur deposisi, dan konsentrasi larutan. Pada penelitian ini metode CBD dikontrol dengan memvariasi pH larutan. Menurut Kumar, *et al.* (2012) semakin tinggi pH, *nanorods* tidak dapat tumbuh vertikal. Namun menurut Umami (2012), semakin tinggi pH maka struktur kristal akan semakin kristalin. Dari pernyataan penelitian ini ingin mengetahui pengaruh pH larutan terhadap morfologi, yang pH larutan berkisar pada keadaan asam, netral, dan basa.

## Metode Penelitian

Bahan yang digunakan substrat kaca (*Aldrich*), bahan dengan *grade pro analyst* buatan *Merck* yaitu seng asetat dihidrat, seng nitrat heksahidrat, heksametilen tetramin/HMTA, ammonia, etanol pekat, EDTA (*Ethylenediamine Tetra Acetic Acid*) dan aquademin. Sedangkan alat yang dipergunakan yaitu *magnetic stirrer* (*IKAMAG*), oven (*Memmert*), *furnace* (*Barnstead Thermolyne 1400*), neraca analitik (*Tipe AB104* merek *Mettler Toledo*), *hot plate magnetic stirrer* (*Cimarex 2*), termometer, pH meter (*Eutech Cyberscan pH 10*), *X-Ray Diffraction* (*Shimadzu XRD-7000S*), *Scanning Elektron Microscopy* (SEM) (*JSM 6510LA*).

Serbuk Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O dilarutkan ke dalam etanol pekat dengan konsentrasi diatur 0,1M. Campuran diaduk dan dipanaskan pada rentang suhu 70°C. Larutan ditambah etilendiaminetetraasetat dengan perbandingan molar etilendiaminetetraasetat terhadap seng asetat berturut-turut: 10:0; 10:0,5; 10:1,0 dan 10:1,5. Campuran larutan kemudian dipanaskan pada suhu 60°C selama 3 jam. Gel dikeringkan pada suhu 28°C. Dikalsinasi pada suhu 500°C selama 2 jam. Serbuk prekursor ZnO diuji kristalinitas dengan menggunakan XRD. Tiap sampel diberikan kode untuk mempermudah penulisan dan penyebutan seperti yang ditampilkan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Daftar kode untuk tiap sampel ZnO

Variasi konsentrasi	Kode sampel
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O tanpa EDTA	Z1
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O : EDTA 0,5 mmol	Z2
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O : EDTA 1 mmol	Z3
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O : EDTA 1,5 mmol	Z4

Substrat kaca dibersihkan dengan aquademin dan alkohol, substrat kaca dimasukkan dalam gel dan dikalsinasi pada suhu 300°C selama 10 menit. *Seed layer* dikalsinasi kembali pada suhu 550°C selama 1 jam. *Seed layer* diuji morfologinya dengan menggunakan SEM.

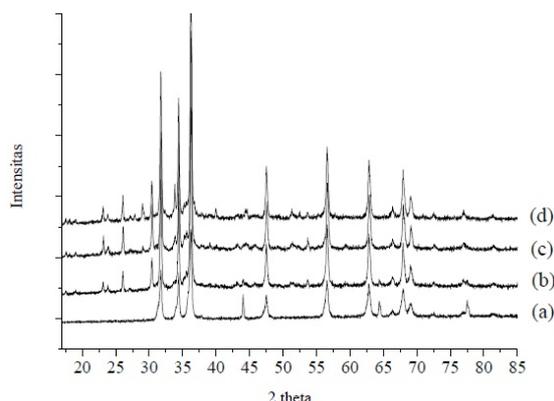
Larutan  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  0,1M dan  $C_6H_{12}N_4$  0,1M dicampurkan, kemudian pH larutan yang diatur masing-masing menjadi 6, 7, 8, 9, dan 10, larutan dipanaskan hingga mencapai suhu 90°C. Substrat kaca yang telah dilapisi *seed layer* dimasukkan ke dalam prekursor, substrat kaca yang telah ada prekursornya dipanaskan selama 6 jam, setelah itu diadkan pada suhu kamar. Seng oksida yang dihasilkan diuji morfologinya dengan menggunakan SEM. Tiap sampel diberikan kode untuk mempermudah penulisan dan penyebutan ditampilkan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Daftar kode untuk tiap sampel ZnO

Variasi pH larutan	Kode sampel
pH 6	Za
pH 7	Zb
pH 8	Zc
pH 9	Zd
pH 10	Ze

### Hasil dan Pembahasan

Preparasi ZnO *nanorods* telah berhasil dilakukan dengan metode sol-gel. Pada proses preparasi ini semua menghasilkan gel berwarna putih. Hasil pemanasan berupa serbuk halus yang memiliki perbedaan wujud fisik (warna). Sampel ZnO berupa serbuk halus yang memiliki warna berbeda-beda. ZnO tanpa penambahan EDTA berwarna putih. Sampel ZnO yang terdapat penambahan EDTA berwarna abu-abu dan semakin banyak penambahan EDTA warnanya menjadi abu-abu yang semakin gelap. Uji kristalinitas dan ukuran partikel didasarkan pada analisis difraksi sinar-X menggunakan XRD. Hasil visual sinar-X berupa pola difraksi. Pola difraksi yang muncul dapat menggambarkan keberadaan fasa kristal dan atau fasa *amorf*. Pada Gambar 2. tampak bahwa semua sampel memiliki puncak yang hampir sama. Puncak yang terlihat dapat menentukan fasa sampel ZnO. Dari puncak yang dihasilkan dapat disimpulkan bahwa sampel ZnO berfasa kristal karena memiliki puncak yang tajam. Puncak tersebut tampak pada 9 titik pada  $2\theta$ . Puncak-puncak tersebut berada disekitaran posisi  $2\theta = 31,7^\circ; 34,4^\circ; 36,2^\circ; 47,5^\circ; 56,6^\circ; 62,8^\circ; 66,3^\circ; 67,9^\circ; \text{ dan } 69,1^\circ$  yang merupakan pola difraksi oleh bidang (100), (002), (101), (012), (110), (013), (200), (112), dan (201).



**Gambar 2.** Hasil visual sinar-X standar JCPDS, sampel Z1 (a), sampel Z2 (b), sampel Z3 (c), dan sampel Z4 (d)

Data yang diperoleh kemudian dicocokkan dengan data pola difraksi sinar-X JCPDS sehingga senyawa yang terdapat dalam sampel dapat diidentifikasi. Tiap sampel memiliki tiga puncak tertinggi yang akan dibandingkan dengan JCPDS. Pada sampel Z1 muncul puncak tajam pada  $2\theta = 31,7432^\circ; 34,4008^\circ; 36,2209^\circ$  yang memiliki indeks Miller (100), (002), (101). Sampel Z2 muncul puncak tajam pada  $2\theta = 31,7682^\circ; 34,4206^\circ; 36,2453^\circ$  yang memiliki indeks Miller (100), (002), (101). Sampel Z3 muncul puncak tajam pada  $2\theta = 31,8146^\circ; 34,4666^\circ; 36,2967^\circ$  yang memiliki indeks Miller (100), (002), (101). Sampel Z4 muncul puncak tajam pada  $2\theta = 31,7669^\circ; 34,4204^\circ; 36,2501^\circ$  yang memiliki indeks Miller (100), (002), dan (101).

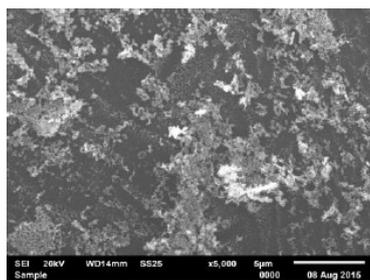
Arah pertumbuhan didominasi oleh puncak dengan indeks Miller (101), selain itu muncul pula puncak dengan indeks (100) dan (002). Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa ZnO yang akan ditumbuhkan di atas substrat kaca cenderung tumbuh dengan posisi miring/tidak tegak lurus terhadap substrat. Puncak tajam yang muncul dari tiap-tiap sampel kemudian dicocokkan dengan JCPDS. Puncak tiap-tiap sampel menunjukkan kemiripan dengan JCPDS nomor 34-1451 terhadap puncak utamanya yang muncul disekitaran  $2\theta = 31,7^\circ; 34,4^\circ; \text{ dan } 36,2^\circ$ . Berdasarkan kemiripan disimpulkan tiap-tiap sampel mengandung senyawa ZnO. Senyawa ZnO yang terdapat dalam sampel dalam bentuk *hexagonal wurtzite*.

**Tabel 3.** Hasil perhitungan ukuran partikel ZnO

Sampel	Ukuran partikel (nm)
Z1	46,296
Z2	70,712
Z3	78,115
Z4	72,307

Tabel 3. merupakan hasil ukuran partikel

yang dapat ditentukan dari hasil XRD dengan menggunakan persamaan *Deybe-Scherrer*. Z1 memiliki ukuran partikel paling kecil daripada sampel ZnO yang lain. Dari Tabel 3. terdapat kecenderungan yang kurang konsisten, dimana seharusnya ukuran partikel meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi EDTA, namun pada konsentrasi EDTA 1,0 mmol ukurannya lebih besar daripada konsentrasi EDTA 1,5 mmol. Kemungkinan hal ini disebabkan pada saat penambahan EDTA larutan prekursor belum sepenuhnya homogen atau prekursor belum larut sepenuhnya. Sampel terbaik hasil dari sinar-X kemudian dipreparasi kembali, kemudian dilapiskan pada substrat kaca. Hasil *seed layer* yang dianalisis dengan menggunakan SEM dapat dilihat pada Gambar 3. Pada Gambar 3, menunjukkan bahwa *seed layer* kurang baik, karena pada hasil pemindaian bentuk tidak beraturan dan terpisah-pisah selain itu tampak dua warna yaitu warna putih diantara warna abu-abu yang berarti ada perbedaan ketebalan *seed layer*.

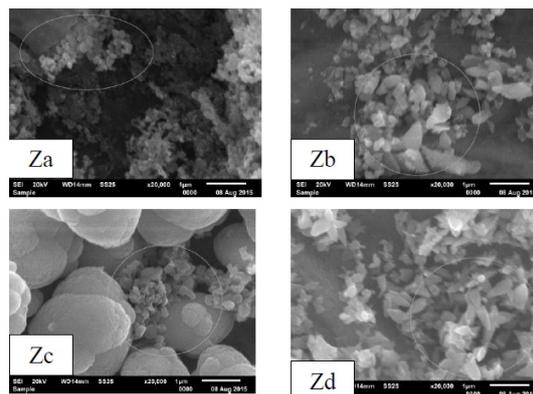


**Gambar 3.** Hasil pemindaian SEM *seed layer* dengan perbesaran 5.000X

*Seed layer* yang sudah jadi kemudian diproses kembali ke tahap preparasi selanjutnya. Preparasi pada tahapan selanjutnya menggunakan metode CBD dan ditahapan ini pH larutan prekursor divariasi. Larutan hasil preparasi berwarna keruh dan semakin tinggi pH larutan pun semakin keruh. Substrat yang telah terlapis memiliki tampilan yang berbeda-beda karena *seed layer* yang digunakan memiliki ketebalan yang berbeda-beda pula. Analisis morfologi dilakukan dengan menggunakan SEM. Sampel berupa padatan substrat yang berbentuk persegi berukuran 1cm X 1cm. Pengamatan SEM hanya dilakukan pada empat sampel. Hasil analisis SEM adalah gambar foto kenampakan padatan. Kenampakan padatan hasil analisis SEM dapat dilihat pada Gambar 4.

Pada Gambar 4. terlihat kenampakan hasil pemindaian SEM tiap sampel berbeda-beda. Sampel Za pertumbuhan kristal belum terlihat dari kenampakan hanya terlihat seperti butiran-butiran kecil yang saling bertumpukan dengan

ketebalan yang berbeda-beda dan dapat dilihat pula penumbuhannya tidak merata, sampel masih berbentuk partikel. Diameter rata-rata yang dihasilkan pada sampel Za sekitar 221 nm. Pada sampel Zb pertumbuhan kristal mulai terlihat, kristal yang tumbuh sudah menunjukkan bentuknya namun bentuk tidak beraturan dan kristal yang tumbuhnya saling bertumbukan. Kristal tumbuh tidak merata pada *seed layer*, berkumpul pada beberapa sisi. Diameter rata-rata yang dihasilkan sekitar 596 nm.



**Gambar 4.** Pemindaian SEM perbesaran 20.000X, sampel Za, sampel Zb, sampel Zc, dan sampel Zd

Pada sampel Zc pertumbuhan kristal terlihat namun kristal yang tumbuh tidak sesuai yang diharapkan. Hasil sampel mengalami kerusakan karena kristal yang tumbuh berupa bongkahan dan saling bertumpukan, namun disalah satu sisi tumbuh beberapa kristal kecil. Kemungkinan ini dikarenakan masih adanya pengotor pada *seed layer* sehingga mengganggu proses penumbuhan ZnO. Pada sampel Zd pertumbuhan kristal terlihat, kristal yang terlihat sudah menunjukkan bentuknya namun bentuk tidak beraturan dan saling bertumbukan. Kristal sampel Zd hampir sama seperti sampel Zb namun bentuknya lebih baik dan kristal yang terbentuk lebih banyak. Diameter rata-rata yang dihasilkan sekitar 666 nm. Kristal yang tumbuh memiliki perbedaan warna yang menandakan adanya perbedaan ketinggian kristal. Berdasarkan penjelasan, penelitian tidak sesuai dengan pernyataan Kumar, *et al.* (2012), semakin tinggi pH maka *nanorods* tidak dapat tumbuh, sedangkan pada penelitian ini semakin tinggi pH semakin banyak kristal yang tumbuh, dan diameter yang dihasilkan pun besar, kemungkinan ini terjadi karena tidak meratanya *seed layer* yang terbentuk sehingga *nanorods* tidak dapat tumbuh. Namun ini juga belum dapat dipastikan benar-benar tumbuh atau tidak karena tidak adanya hasil analisis yang menjelaskan tentang

penumbuhan *nanorods*.

### Simpulan

Pada penambahan EDTA untuk kisaran konsentrasi 0,5-1,5 mmol, semakin besar konsentrasi EDTA semakin rendah kristalinitas padatan, dan semakin besar ukuran partikel yang diperoleh. Pada kisaran pH 6-9, morfologi permukaan *nanorods* yang paling baik ada pada pH 9, hal ini tampak dari bentuk kristal yang dihasilkan menyerupai bentuk batangan dalam foto SEM. Meskipun demikian ukuran kristal yang diperoleh belum menjangkau skala nanometer.

### Daftar Pustaka

- Ahsanulhaq, Q., Kim, J.H., Kim, J.H., Hahn, Y.B. 2010. Seedless Pattern Growth of Quasi-Aligned ZnO Nanorod Arrays on Cover Glass Substrates in Solution. *Nanoscale Res Lett*, 5: 669-674
- Ezenwa I.A. 2012. Synthesis and Optical Characterization of zinc Oxide Thin Film. *Research Journal of Chemical Science*, 2(3): 26-30
- Habibi, M.H. dan Sardashti, M.K. 2006. Preparation of Glass Plate-Supported Nanostructure ZnO Thin Film Deposited by Sol-Gel Spin-Coating Technique and Its Photocatalytic Degradation to Monoazo Textile Dye. *J. M. Chemistry*: 1-22
- Kumar, P.S., Paik, P., Dhayal Raj, A., Mangalaraj, D., Nataraj, D., Gedanken, A., Ramakrishna, S. 2012. Biodegradability Study and pH Influence on Growth and Orientation of ZnO Nanorods via Aqueous Solution Process. *Applied Surface Science, Elsevier*. 7
- Labib, F.M., Harjito, S.H., Saputro. 2012. Sintesis Lapis Tipis Seng Oksida (ZnO) *Nanorods* sebagai Fotoanoda Sel Surya Tersensitasi Zat Warna. *Indonesia Journal of Chemical Science*, 1(1): 85-91
- Qiu J., Yu W., Gao X., Li X., He W., Park S. J., Kim H. K., Hwang Y. H. 2008. Controlled Growth of ZnO Nanorods Templates and TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by using Porous TiO<sub>2</sub> Film as Mask. *J. Sol-Gel Sci. Technology*, 47: 187-193
- Utomo, A.D.C., Harjito, S. Wahyuni. 2013. Sintesis Nanokomposit ZnO/TiO<sub>2</sub> dengan Metode Sol-Gel untuk Elektroda *Dye Sensitized Solar Cell*. *Indonesia Journal of Chemical Science*. 2(1): 66-71
- Wang, S., Song, C., Cheng, K., Dai, S., Zhang, Y., Du, Z. 2012. Controllable Growth of ZnO Nanorods Arrays with Different Densities and Their photoelectric Properties. *Nanoscale Research*, 7:246
- Winardi, S., Kusdianto, Widiyastuti. 2011. Preparasi Film ZnO-Silika Nanokomposit dengan Metode Sol-Gel. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia*
- Yulianti, C.H. 2012. Sintesis dan Karakterisasi Kristal Nano ZnO. *Jurnal Teknik*, 4(2)
- Zhang H., Feng J., Wang J., Zhang M. 2007. Preparation of ZnO Nanorods Through Wet Chemical Method. *Elsevier*
- Zhu, M. W., Huang, N., Gong., Zhang, B., Wang, Z. J., Sun, C., Jiang, X. 2011. Growth of ZnO Nanorods Array by Sol-Gel Method: Transition from Two-Dimensional Film to One-dimensional Nanostructure. *Appl. Phys. A*, 103:159-16