

EFEK VARIASI WAKTU PENUMBUHAN SECARA HYDROTHERMAL TERHADAP KETERATURAN NANOROD ZINK OKSIDA

Marjoni Imamora Ali Umar

Jurusan Tadris/Pendidikan Fisika, Fakultas Tarbiyah dan Ilmu Keguruan (FTIK),
Institut Agama Islam Negeri (IAIN) Batusangkar, 27213, Sumatera Barat, Indonesia

E-mail: marjoni.imamora@iainbatusangkar.ac.id

ABSTRAK

Efek variasi waktu penumbuhan ZnO secara *hydrothermal* terhadap keteraturan Nanorod dilaporkan dalam artikel ini. Konsentrasi larutan penumbuh ZnO Nanorod yang digunakan adalah 0.04M Zn (NO)₃.H₂O pada suhu 90°C. Waktu penumbuhan ZnO nanorod dilakukan dengan 5 variasi waktu yaitu 0.5 jam, 1 jam, 2 jam, 4 jam, dan 8 jam yang dilambangkan dengan T0.5, T1.0, T2.0, T4.0, dan T8.0. Sampel yang dihasilkan dikarakterisasi dengan *field emission scanning electron microscopy* (FESEM), dan X-ray diffraction (XRD) yang masing-masing untuk melihat morfologi dan struktur ZnO nanorod yang dihasilkan. Data FESEM menunjukkan bahwa umumnya diameter dan ketinggian meningkat dengan peningkatan waktu penumbuhan. Disamping itu, keteraturan nanorod juga semakin baik seiring penambahan waktu penumbuhan. Keteraturan ZnO nanorod yang paling baik terbentuk pada waktu penumbuhan T1.0 dengan persentase rata-rata kecondongan nanorod yang terjadi adalah 6.0 ± 1.0 %. Sementara itu, sample T2.0-T8.0 menunjukkan rod yang terbentuk sudah mulai melebihi 100 nm sehingga tidak dapat digolongkan ke dalam ZnO nanorod. Aplikasi ZnO nanorod dengan variasi waktu penumbuhan ini sebagai nanogenerator dan fotoanod dalam piranti *dye sensitized solar cell* juga dibahas dalam artikel ini.

Kata Kunci : ZnO nanorod, morfologi, keteraturan nanorod, nanogenerator, Sel Surya DSSC

ABSTRACT

The effect of variation of growth time to synthesize the well-aligned of ZnO nanorods by using the hydrothermal method is reported in this article. The precursor concentration used in this study was 0.04M Zn (NO)₃.H₂O at 90°C. The growth time of ZnO nanorod was carried out with 5 time variations, namely 0.5h, 1h, 2h, 4h, and 8h, which were denoted by T0.5, T1.0, T2.0, T4.0, and T8.0. The resulting samples were characterized by emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray diffraction (XRD) to see the morphology and structure of the resultant ZnO nanorod. The FESEM image shows that the diameter and height increase with increasing growth time. Besides that, the nanorods alignment is also getting better with increasing growth time. The best ZnO nanorod is formed at 1 h of growth time (T1.0), with an average percentage of its inclination is 6.0 ± 1.0 %. Meanwhile, samples T2.0-T8.0 show that the rods formed have started to exceed 100 nm so they cannot be classified into ZnO nanorods. The application of ZnO nanorods as nanogenerator and photoanode in dye sensitive solar cell devices is also discussed in this article.

Keywords: ZnO nanorod, morphology, nanorod alignment, nanogenerator, DSSC

PENDAHULUAN

Aplikasi nanostruktur Zink oksida (ZnO) dalam berbagai hal terutama piranti *dye-sensitized solar cell* (DSSC) telah dibahas secara detail oleh Zhang dkk (2009). Nanostruktur ZnO bisa dimodifikasi dan

digunakan sebagai fotoanod dalam piranti sel surya DSSC, untuk menyerap energi cahaya matahari secara optimum. Ada beberapa bentuk nanostruktur ZnO yang telah sukses disintesis dan dilaporkan

peneliti sebelumnya, seperti nanokabel, nanopipa dan nanorod (Guo dkk, 2005, Polsongkram dkk, 2008, Hames dkk, 2010, Roza dkk, 2015, Espinosa dkk, 2012 dan Naumar dkk, 2016).

Peran ZnO nanorod sebagai fotoanod dalam sel surya DSSC telah dikaji, antaranya Roza melaporkan bahwa ZnO nanorod ditumbuhkan dengan metode *hydrothermal* dengan kepekatan larutan penumbuh 0.04 M, selama 8 jam pada suhu 90°C memiliki prestasi sel surya DSSC dengan parameter fotovoltaiik seperti rapat arus *short-circuit* (J_{sc}) 0.20 mA/cm², tegangan *open-circuit* (V_{oc}) 0.28V dan efisiensi (η) 0.23 %. Iwantono dkk, 2015 menyatakan bahwa efisiensi sel surya DSSC sangat dipengaruhi oleh morfologi ZnO nanorod yang digunakan. Morfologi ZnO nanorod yang dimaksud seperti keteraturan, diameter, ketinggian dan kepadatan nanorod persatuan luas.

Disamping itu, semenjak nanogenerator diperkenalkan, maka beberapa hasil riset tentang sintesis dan aplikasi ZnO nanorod sebagai nanogenerator banyak dilaporkan. Hal ini disebabkan oleh karena ZnO nanorod memiliki sifat *piezoelectric* yang dapat menghasilkan lonjakan tegangan berdasarkan morfologi ZnO nanorod itu sendiri (Chun-Xu dkk, 2014). juga menguatkan bahwa teori *piezoelectric* nanokabel atau *nanorods* yang memungkinkan ZnO nanorod dapat diaplikasikan sebagai *nanogenerator*.

Pada artikel ini dilaporkan tentang pengaruh waktu penumbuhan (0.5, 1, 2, 4, dan 8 jam) terhadap keteraturan ZnO nanorod yang dihasilkan. Penelitian ini menunjukkan tingkat keteraturan ZnO nanorod meningkat terhadap waktu penumbuhan.

Dari spektrum XRD ditunjukkan bahwa bidang (002) yang tegak lurus bidang substrat, meningkat terhadap lamanya waktu penumbuhan. Hal ini mengindikasikan bahwa keteraturan ZnO nanorod meningkat seiring waktu penumbuhan. Sampel T1.0 dengan waktu penumbuhan selama 1 jam, telah sukses menghasilkan ZnO nanorod yang paling baik keteraturannya.

BAHAN DAN METODE

Empat bahan utama dalam sintesis ZnO nanorod secara *hydrothermal* ini adalah Zink-asetat dihidrat ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$), Zink-nitrat heksahidrat ($N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$), heksa metilen tetramin (HMT), dan etanol (C_2H_5OH). Ke empat bahan ini selanjutnya digunakan dalam 2 tahapan utama proses sintesis ZnO nanorod mulai dari pembenihan dan penumbuhannya. Proses pembenihan dan penumbuhan ZnO nanorod ini sudah dideskripsikan dengan baik pada penelitian sebelumnya (Umar, 2020).

Pembenihan dilakukan di atas substrat FTO (*fluoro doped tin-oxide*) dengan melapisi arutan yang berisikan $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ dalam etanol menggunakan *spin coating*. Larutan sebanyak 90 μ l dispin coated ke substrat selama 30 s dengan kelajuan 3000 putaran permenit (rpm). Proses ini dilanjutkan dengan pengeringan selama 15 menit menggunakan suhu 100°C. Untuk mendapatkan pembenihan yang sempurna, proses ini dapat diulangi minimal 3 kali sebelum dianil selama 1 jam pada suhu 350°C.

Setelah pembenihan dilakukan, maka substrat ini dimasukkan ke dalam 20 ml larutan penumbuh yang mengandung HMT dalam air *deionized* (DI), dan ditambahkan 0.04M $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ selama 0.5-8 jam (0.5, 1, 2, 4, dan 8 Jam). Agar aliran panas yang dialami substrat sama, maka ia disusun membentuk sudut 45° terhadap permukaan alas botol. Selanjutnya 20 buah botol sintesis ini disusun dalam oven pada suhu 90°C selama 0.5-8 jam untuk melakukan proses menyempurnakan tahapan *hydrothermal* dalam menghasilkan ZnO nanorod. Tahapan ini diakhiri dengan mencuci sampel dan dianil pada suhu 350°C selama 1 Jam (Umar, 2018).

FESEM digunakan untuk menganalisis morfologi ZnO nanorod yang dihasilkan. Morfologi yang dianalisis meliputi keteraturan nanorod, kekasaran permukaan, diameter, dan ketinggian. Selain itu, XRD Bruker dengan sinar Cu-K α dalam *range* 20-60° dengan kelajuan scan 0.02°/s juga ditambah lagi, analisis ZnO nanorod sebagai nanogenerator dan prestasi piranti

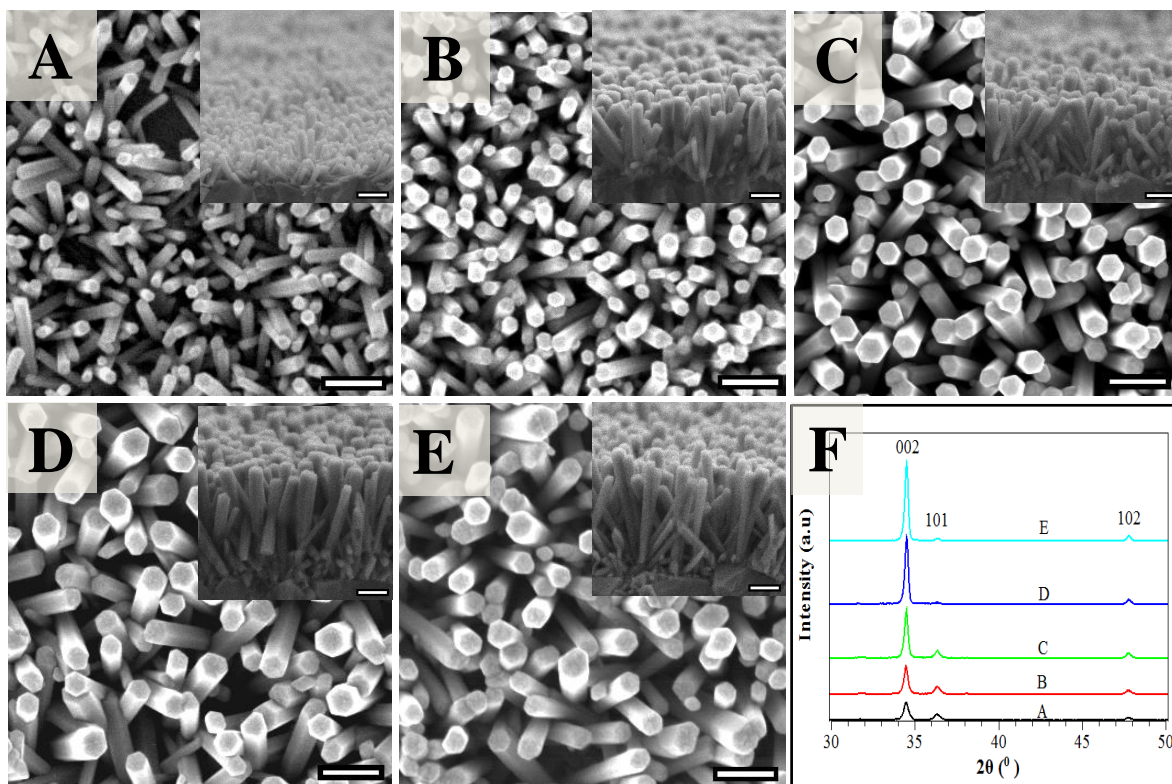
Langkah detail untuk karakterisasi ZnO nanorod sebagai nanogenerator dan fotoanod dalam solar sel DSSC.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 1.A hingga Gambar 1.E menunjukkan foto FESEM dari ZnO nanorod secara tampak atas dan samping (*cross section*). Foto tersebut secara berturut-turut adalah FESEM sampel T0.5-T8.0. Dari Gambar FESEM ini selanjutnya dianalisis dan dideskripsikan data yang terdiri dari diameter, ketinggian, kecondongan, dan kepadatan (*density*) ZnO nanorod yang tumbuh untuk keseluruhan variasi waktu penumbuhan seperti dapat dilihat pada Tabel 1. Pada umumnya diameter dan ketinggian ZnO nanorod meningkat dengan waktu penumbuhan, kecuali pada sampel T8.0. Sampel yang disediakan selama 8 jam (T8.0)

ini menunjukkan diameternya berkurang sementara ketinggiannya meningkat. Penurunan diameter tersebut diyakini disebabkan oleh konsentrasi Zn dalam larutan penumbuh yang berkurang, sehingga sebagian unsur Zn pada dinding nanorod terkikis dan bergabung kembali ke dalam larutan penumbuh.

Kecondongan ZnO nanorod berkurang dengan pertambahan waktu penumbuhan. Hal ini dibuktikan dengan persentase kecondongan ZnO nanorod semakin berkurang atau mereka tumbuh semakin tegak. Kepadatan ZnO nanorod yang tumbuh juga semakin berkurang dengan meningkatnya waktu penumbuhan. Hal ini disebabkan karena semakin lama waktu penumbuhan, ZnO nanorod yang tumbuh semakin besar, sehingga mengurangi jumlah ZnO nanorod yang tumbuh per satuan luas.



Gambar 1. Foto FESEM ZnO nanorod yang disintesis dengan variasi waktu penumbuhan, A. 0.5 Jam, B. 1.0 Jam, C. 2.0 Jam, D. 4.0 Jam, E. 8.0 Jam (Gambar *inset* adalah foto tampak samping dari masing-masing sampel dan Bar skala 200 nm) dan F. Spektrum XRD ZnO nanorod yang disintesis dengan berbagai variasi waktu penumbuhan.

Gambar 1.E menunjukkan spektrum XRD ZnO nanorod yang ditumbuhkan dengan berbagai variasi waktu penumbuhan. Semua puncak XRD yang terdeteksi adalah pada 2θ yang sama namun berbeda intensitasnya. Pada spektrum XRD juga tidak ditemukan unsur lain seperti puncak FTO sekaligus membuktikan film ZnO nanorod yang ditumbuhkan di atas substrat FTO telah menutupi semua permukaan substrat tersebut.

Pada Gambar 1E ditunjukkan bahwa intensitas bidang (002) yang tegak lurus dengan dengan permukaan substrat, meningkat terhadap waktu penumbuhan. Sementara bidang (101), yaitu bidang yang sejajar dengan permukaan substrat, makin berkurang sehingga hampir hilang pada waktu penumbuhan ≥ 4 jam.

Pada Tabel 1 juga menunjukkan hasil karakterisasi nanogenerator bagi ZnO nanorod yang ditumbuhkan dengan variasi waktu penumbuhan. Dari Tabel didapat informasi bahwa profil lonjakan tegangan yang baik dihasilkan pada sampel T1.0 yang disintesis dengan waktu penumbuhan 1 jam. Hal ini diyakini disebabkan oleh karena sampel ini memiliki kekasaran permukaan yang cukup tinggi berbanding sampel T0.5, dan T2.0 (lihat

Gambar 1.B). Lonjakan tegangan yang dihasilkan sampel T0.5 dan T2.0 juga tergolong agak baik yaitu 2.89 mV dan 2.92 mV. Namun disebabkan sampel T0.5 memiliki keteraturan nanorod yang rendah, maka diprediksi penghasilan lonjakan tegangan ini kurang stabil dan bahkan bisa menghilang. Sedangkan untuk sampel T2.0 lonjakan tegangan yang dihasilkan diyakini cukup stabil dan bertahan lama.

Namun berdasarkan analisis morfologi sampel T2.0, T4.0, dan T8.0 tidak lagi tergolong dalam nanorod, maka dalam kajian ini sampel ZnO nanorod terbaik yang mampu menghasilkan lonjakan tegangan tertinggi adalah sampel T1.0 yaitu sebesar 3.33 mV.

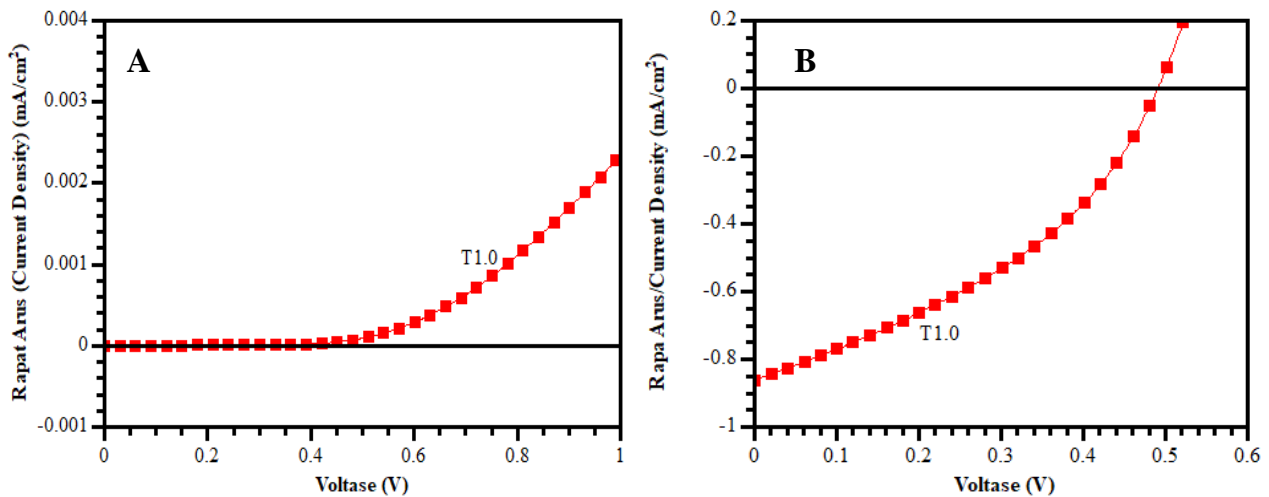
Gambar 2 menunjukkan kurva J-V dalam keadaan gelap dan di bawah sinar cahaya peranti sel suria DSSC menggunakan ZnO nanorod terbaik sebagai fotoanod. Gambar 2A adalah kurva J-V bagi piranti dalam keadaan gelap menunjukkan sifat seperti dioda. Sementara itu Gambar 2B adalah kurva J-V piranti DSSC dalam keadaan terang di bawah sinar matahari. Sampel T1.0 ini mempunyai prestasi piranti yang paling tinggi karena ia mempunyai serapan optik yang cukup tinggi, diameter dan ketinggiannya juga proporsional

Tabel 1. Analisis kekasaran, lonjakan tegangan, diameter, ketinggian dan kepadatan ZnO nanorod yang ditumbuhkan dengan variasi waktu penumbuhan

Label Sampel	Kekasaran (μm)	Lonjakan Tegangan (mV)	R (p-v) (mV)	Diameter Rata-rata (nm)	Ketinggian Rata-rata (nm)	% Kemiringan rata-rata	Density (rod/ μm^2)
T0.5	247.98	2.89	0.31	40.19 \pm 14	135.37 \pm 42	14.3 \pm 14	204
T1.0	315.65	3.33	0.31	64.14 \pm 8.3	363.72 \pm 34	6.0 \pm 10	182
T2.0	192.92	2.92	0.31	69.51 \pm 24	410.07 \pm 49	4.1 \pm 12	90
T4.0	621.10	2.32	0.31	96.51 \pm 27	505.19 \pm 63	3.8 \pm 10	83
T8.0	676.66	4.49	0.31	83.17 \pm 25	658.37 \pm 47	3.5 \pm 12	68

serta kepadatan nanorod yang paling tinggi yaitu 182 rod/ μm^2 . Analisis ini sesuai dengan hasil FESEM dan deskripsi data pada Tabel 1. Performa piranti tersebut menghasilkan J_{sc}

sebesar 0.86 mA/cm², dan V_{oc} sebesar 0.49 V dengan efesisiensi sebesar 0.16%. Ringkasan seluruh parameter photovoltaik ini dapat dilihat pada Tabel 2.



Gambar 2. Kurva Rapat Arus-Tegangan (J-V) dalam keadaan A) Gelap dan B) Terang Piranti DSSC Menggunakan ZnOn nanorod T1.0

Tabel 2. Parameter fotovoltaiik DSSC ZnO nanorod yang ditumbuhkan dengan waktu penumbuhan 1 jam.

Label Sampel	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	PCE (%)	FF (%)
T1.0	0.49	0.86	0.16	0.38

KESIMPULAN

Penelitian untuk menghasilkan ZnO nanorod yang memiliki keteraturan yang baik melalui variasi waktu penumbuhan telah sukses dilakukan. Tingkat keteraturan ZnO nanorod meningkat terhadap waktu penumbuhan. Keteraturan ini terdeteksi dari spektrum XRD khususnya bidang (002) yang tegak lurus bidang substrat, dimana intensitasnya meningkat terhadap lamanya waktu penumbuhan. Sampel T1.0 dengan waktu penumbuhan selama 1 jam, telah sukses menghasilkan ZnO nanorod yang paling baik. Hal ini didukung dengan morfologinya yang juga baik, baik diameter ketinggian dan kepadatan nanorod yang dihasilkan.,

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dilaksanakan menggunakan dana dari *The Malaysian Ministry of Higher Education* (MOHE). Penulis mengucapkan terimakasih kepada Ms. Fitri Yenni Naumar, M.Sc., Prof. Dr. M.M. Saleh, Assoc. Prof. Dr. Akrajas Ali Umar atas

bimbingan dan fasilitas serta data penelitian yang diberikan.

DAFTAR PUSTAKA

- Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and G. Cao, "ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells," *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 4087-4108, 2009.
- M. Guo, P. Diao, X. Wang, and S. Cai, "The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 3210-3215, 2005.
- D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, and A. Schulte, "Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 403, pp. 3713-3717, 2008.

- Y. Hames, Z. Alpaslan, A. Kösemen, S. E. San, and Y. Yerli, "Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications," *Solar Energy*, vol. 84, pp. 426-431, 2010.
- L. Roza, M. Rahman, A. Umar, and M. Salleh, "Direct growth of oriented ZnO nanotubes by self-selective etching at lower temperature for photo-electrochemical (PEC) solar cell application," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 618, pp. 153-158, 2015.
- I. Iwantono, W. Nurwidya, L. Lestari, F. Naumar, S. Nafisah, A. Umar, M. Rahman, and M. Salleh, "Effect of growth temperature and time on the ZnO film properties and the performance of dye-sensitized solar cell (DSSC)," *Journal of Solid State Electrochemistry*, pp. 1-5, 2015.
- P. Chun-Xu, L. Wei-Ping, Z. Yu-Peng, Y. Chao-Zhi, and L. De-Long, "Research progress on nanogenerators based on nanomaterials and nanostructures," *Journal of Inorganic Materials*, vol. 29, pp. 897-904, 2014.
- H. D. Espinosa, R. A. Bernal, and M. Minary-Jolandan, "A review of mechanical and electromechanical properties of piezoelectric nanowires," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 4656-4675, 2012.
- M. I. A. Umar, "Karakterisasi ZnO Nanorod Yang Disintesis Secara Hydrothermal Dengan Berbagai Konsentrasi Sebagai Nanogenerator," *Jurnal Riset Fisika Edukasi dan Sains*, vol. 7, pp. 59-65, 2020.
- M. I. A. Umar, F. Y. Naumar, M. M. Salleh, and A. A. Umar, "Hydrothermally grown of well-aligned ZnONRs: dependence of alignment ordering upon precursor concentration," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, pp. 6892-6897, 2018.
- F. Y. Naumar, *Penumbuhan zink oksida nanorod menggunakan proses hidroterma bagi pembuatan peranti penular tenaga*. Universiti Kebangsaan Malaysia, 2016.