

ANALISIS MIKROSTRUKTUR NANOPARTIKEL CeO₂ DIDOPING Zn YANG DISINTESIS MENGGUNAKAN METODE PRESIPITASI

Ririn Futikhaningtyas, Nurul Wahyu Puspaningrum dan Iis Nurhasanah
Laboratorium Fisika Material, Jurusan Fisika, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro, Semarang
E-mail: re.pharaoh@gmail.com

ABSTRACT

Zn-doped CeO₂ nanoparticles with various Zn content of 0 - 20% have been synthesized by using precipitation method in the solvent mixture of aquades and isopropanol at room temperature. The precipitant was calcinated at temperatur 300°C for 3 hours. The structural properties of CeO₂ nanoparticles were characterized by using x-ray diffraction. X-ray diffraction pattern was analyzed to investigate the influence of Zn doping on crystallite size, lattice constant and lattice strain of CeO₂ nanoparticle. Observation to the peaks diffraction indicate that all of the CeO₂ nanoparticle with various Zn doping have cubic fluorite structure and lattice constants in the range 5,4155 Å – 5,4254 Å. The crystallite sizes of 6 – 11 nm were obtained by Williamson-Hall plot method. Incorporation of Zn to the CeO₂ nanoparticle decrease the crystallite size. The crystallite size of Zn-doped CeO₂ nanoparticles is depend on Zn%.

Keywords: CeO₂, nanoparticle, precipitation, lattice constant, x-ray diffraction

ABSTRAK

Nanopartikel CeO₂ dengan variasi doping Zn 0 – 20% disintesis menggunakan metode presipitasi dalam campuran pelarut aquades dan isopropanol pada temperatur ruang. Hasil presipitasi dikalsinasi pada temperatur 300°C selama 4 jam. Struktur nanopartikel CeO₂ dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-x. Pola difraksi sinar-x dianalisis untuk mengetahui pengaruh variasi doping Zn terhadap ukuran kristalit, parameter kisi dan regangan kisi nanopartikel CeO₂. Puncak-puncak difraksi yang teramati mengindikasikan bahwa seluruh nanopartikel CeO₂ dengan berbagai persentase doping Zn memiliki struktur kubik fluorite dengan parameter kisi 5,4155 Å – 5,4254 Å. Ukuran kristalit yang diperoleh menggunakan metode Williamson-Hall plot berkisar antara 6 – 11 nm. Pemberian doping Zn pada nanopartikel CeO₂ memperkecil ukuran kristalit. Ukuran kristalit nanopartikel CeO₂ dengan doping Zn bergantung pada persentase Zn.

Kata kunci: CeO₂, nanopartikel, presipitasi, konstanta kisi, difraksi sinar-x

PENDAHULUAN

Cerium oksida (CeO₂) memiliki indeks bias rendah dan celah pita energi 3,2 eV, sangat sensitif pada cahaya tampak dan memiliki absorpsi tinggi terhadap radiasi UV [11],[13]. CeO₂ berstruktur nano dapat menjadi bahan anorganik yang lebih menjanjikan sebagai penapis radiasi UV dalam produk tabir surya [9],[11],[12],[14],[15],[16]. Selain mampu menyerap radiasi UV, nanopartikel CeO₂ membuat kulit tampak putih alami tanpa terlihat putih berlebihan juga tidak berbahaya [14].

Kemampuan nanopartikel CeO₂ sebagai penapis radiasi UV dapat ditingkatkan dengan pengecilan ukuran kristalit. Berbagai upaya dilakukan untuk memperoleh

nanopartikel CeO₂ dengan ukuran kristalit kecil. Proses presipitasi dalam campuran pelarut aquades dan isopropanol telah dilakukan untuk menghambat aglomerasi, sehingga diperoleh ukuran kristalit kecil [8]. Selain itu, pemberian doping ion yang memiliki valensi lebih rendah dan jari-jari lebih besar dari CeO₂ dapat memperkecil ukuran kristalit [14].

Dalam penelitian ini dilakukan sintesis nanopartikel CeO₂ yang didoping Zn menggunakan metode presipitasi dalam campuran pelarut aquades-isopropanol. Pengaruh doping Zn terhadap sifat struktur seperti ukuran kristalit dan konstanta kisi diamati berdasarkan pengujian difraksi sinar-x. Studi ini menunjukkan bahwa pemberian

doping Zn dapat memperkecil ukuran kristalit nanopartikel CeO_2 . Ukuran kristalit bergantung pada jumlah doping Zn.

DASAR TEORI

Radiasi *ultraviolet* (UV) adalah bagian dari spektrum matahari yang berada pada rentang 200-400 nm [6]. Umumnya, radiasi UV dari sinar matahari dibagi menjadi UV-A (320-400 nm), UV-B (290-320 nm), dan UV-C (270-290 nm). Sinar UV dalam sinar matahari yang mencapai ke permukaan bumi sebagian besar merupakan UV-A (90-99%), dan juga sedikit UV-B (1-10%) [1]. Radiasi UV-A merupakan radiasi UV yang paling berbahaya karena menyebabkan kanker dan penuaan dini pada kulit [14].

Saat ini, nanopartikel CeO_2 menjadi material penyaring UV. Hal itu karena CeO_2 memiliki aktivitas fotokatalitik aktivitas katalitik lebih rendah dari ZnO dan TiO_2 . Selain itu, CeO_2 memiliki indeks bias kecil, absorbansi tinggi pada cahaya UV, transmitansi tinggi pada cahaya tampak serta memiliki kemampuan sebagai pelindung seluruh spectrum UV [7].

CeO_2 mempunyai jenis oksida dengan struktur fluorite. Mempunyai konfigurasi elektron $4f^2 5d^0 6s^2$ yang menunjukkan keadaan oksidasi +3 dan +4 [12]. Radius ion pada Ce^{3+} (1,14 Å) lebih besar daripada Ce^{4+} (0,97 Å) [3]. Parameter kisi dari CeO_2 $a = 5,41134$ Å. CeO_2 dapat mengalami perubahan sifat karena didoping oleh elemen lain. Beberapa tahun ini CeO_2 yang didoping material lain telah dipelajari secara luas pada katalis, kapasitor keramik, struktur dan sifat elektronik sel. Selain itu, sama seperti CeO_2 tanpa dopping, CeO_2 yang didoping dengan material lain juga dapat dikembangkan dalam produk tabir surya anorganik [11]. Begitu juga pada elemen lain yang didoping dengan CeO_2 , juga dapat dimanfaatkan sebagai tabir surya. Elemen yang saat ini sudah digunakan untuk dipadukan pada CeO_2 untuk proses pendopingan tersebut adalah Ca dan ZnO [2], [5], [14].

Struktur kristal ZnO dibagi menjadi tiga, yaitu *hexagonal wurtzite*, *zinblende*, dan *rock salt* [5]. Pada tekanan dan temperatur ruang, kristal ZnO berada pada struktur *wurtzite* (jenis B4). Radius ion dari Zn^{2+} adalah 0,74 Å [4]. Struktur *wurtzite* merupakan kisi hexagonal, yang termasuk pada *space group* p63mc dengan parameter kisi $a = 3,24982$ Å dan $c = 5,20611$ Å.

Serbuk ZnO mempunyai karakteristik yang ideal untuk digunakan pada tabir surya anorganik pada produk perawatan kulit. Namun ZnO mempunyai indeks bias yang tinggi dan menyebabkan kulit tampak putih tidak alami [11]. Disamping itu, ZnO mempunyai aktifitas fotokatalis yang tinggi sehingga memudahkan penguraian oksigen, yang dapat mendegradasi unsur lain [11]. ZnO yang dipadukan dengan CeO_2 dapat mengurangi aktivitas katalis dan fotokatalis, evolusi molekul oksigen, sehingga mencegah terjadinya degradasi pada material organik dan dapat menggeser nilai konstanta kisi pada CeO_2 [2][3].

CeO_2 struktur berbentuk kubik dan parameter kisi a . Jarak antar kisi d pada material bersruktur kubik dan parameter kisi a dapat ditentukan dari persamaan (1).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

Menggabungkan Hukum Bragg ($\lambda = 2 \sin \theta$) dengan persamaan (1) menghasilkan persamaan (2).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2)$$

Dari persamaan (2) diatur kembali menjadi

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

Parameter kisi dapat ditentukan dari persamaan (4) berikut

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4)$$

Maka dengan menggunakan persamaan (4) parameter kisi CeO₂ dapat dihitung. Dengan, a adalah konstanta kisi, h , k dan l adalah indeks Miller refleksi Bragg, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ dan θ merupakan sudut difraksi [13].

Ukuran kristalit dan regangan kisi dianalisis berdasarkan *full-width-half-maximum* (FWHM) masing-masing puncak difraksi sinar-x. Dengan lebar β dari puncak difraksi setelah dikurangi efek instrument dapat menganggap bahwa β merupakan penjumlahan ukuran Kristalit yang kecil dan regangan kisi :

$$\beta = \beta_{kristalit} + \beta_{strain} \quad (5)$$

ukuran kristalit ditentukan dengan persamaan scherrer :

$$\beta_{kristalit} = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad (6)$$

sedangkan regangan kisi yang merupakan penyebab pelebaran puncak difraksi dapat ditentukan dengan :

$$\beta_{strain} = \varepsilon \tan \theta \quad (7)$$

Dari persamaan (6) dan (7) didapatkan

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + \varepsilon \sin \theta \quad (8)$$

Dimana L merupakan ukuran kristalit, yang selanjutnya ditulis dengan lambang D dan dengan membagi setiap ruas pada persamaan (8) dengan λ , maka menjadi :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{0,9}{D} + 2\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (9)$$

atau

$$\Delta K = \frac{0,9}{D} + 2\varepsilon K \quad (10)$$

dengan, β , θ , λ , D dan ε berturut-turut adalah FWHM, sudut difraksi, panjang gelombang ($1,54056 \text{ \AA}$), ukuran kristalit dan regangan kisi [10]. Ukuran kristalit dan regangan kisi serbuk nanopartikel CeO₂ masing-masing dihitung berdasarkan *intercept* dan kemiringan garis dari grafik Williamson-Hall Plot [10][13].

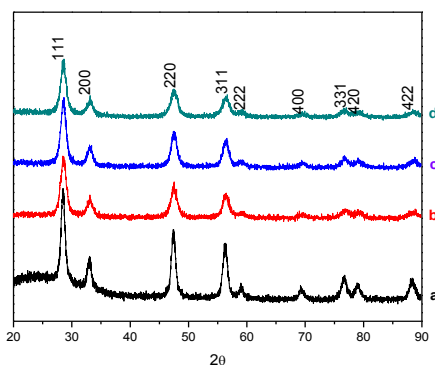
METODE PENELITIAN

Nanopartikel CeO₂ tanpa doping dan yang diberi doping Zn disintesis melalui proses presipitasi dalam campuran pelarut aquades-isopropanol. Zn(NO₃)₂ dan Ce(NO₃)₃ dengan perbandingan molar (0, 5%, 10% dan 20%) dilarutkan dalam campuran pelarut aquades : isopropanol dengan perbandingan volume 1:6. Presipitasi dilakukan dengan meneteskan ammonium hidroksida (NH₄OH) 3M ke dalam larutan Zn(NO₃)₂ dan Ce(NO₃)₃ sambil distirer sampai mencapai pH 10 dan terbentuk endapan. Endapan dikeringkan pada temperatur 60°C selama 2 jam, selanjutnya dikalsinasi pada temperatur 300°C selama 4 jam.

Stuktur kristal nanopartikel CeO₂ diuji menggunakan difraktometer sinar-x. Konstanta kisi kristal kubik CeO₂ dihitung dari posisi difraksi yang teramati menggunakan persamaan (4). Sedangkan ukuran kristalit dan regangan kisi dianalisis berdasarkan *full-width-half-maximum* (FWHM) masing-masing puncak difraksi sinar-x menggunakan persamaan Williamson-Hall (9).

HASIL DAN PEMBAHASAN

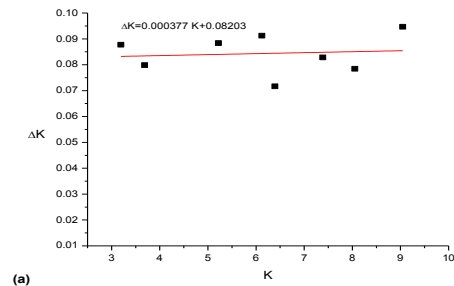
Spektra difraksi sinar-x nanopartikel CeO_2 dengan berbagai persentase doping Zn ditunjukkan pada Gambar 3. Identifikasi puncak-puncak difraksi bidang kristal bersesuaian dengan puncak-puncak difraksi CeO_2 JCPDS no. 43-1002. Puncak-puncak difraksi bidang (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) dan (422) teramati untuk seluruh nanopartikel CeO_2 . Namun, intensitas dan lebar puncak difraksi bidang menurun seiring pertambahan persentase Zn. Konstanta kisi yang dihitung menggunakan persamaan (1) berkisar antara 5,4155 Å – 5,4254 Å. Nilai konstanta tersebut masih mengindikasikan bahwa nanopartikel CeO_2 dengan doping Zn hasil penelitian ini memiliki struktur kubik fluorite.



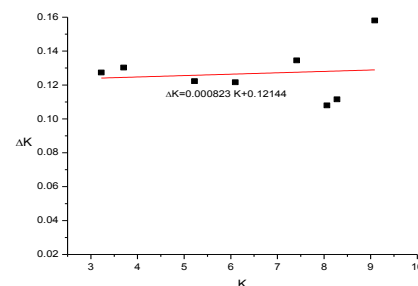
Gambar 3. Spektra difraksi sinar-x nanopartikel CeO_2 dengan berbagai persentase Zn (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 20%

Gambar 4 memperlihatkan grafik persamaan Williamson-Hall nanopartikel CeO_2 dengan berbagai persentase Zn. Persamaan Williamson-Hall menyatakan hubungan antara pelebaran puncak difraksi dengan ukuran kristalit dan regangan kisi. Ukuran kristalit dan regangan kisi nanopartikel CeO_2 dihitung berdasarkan perpotongan dan kemiringan garis. Tabel 1 merangkum ukuran kristalit dan regangan kisi yang diperoleh dari persamaan Williamson-Hall. Tampak bahwa ukuran kristalit nanopartikel CeO_2 dengan doping Zn lebih kecil dari nanopartikel CeO_2 tanpa doping. Pengecilan ukuran kristalit dari

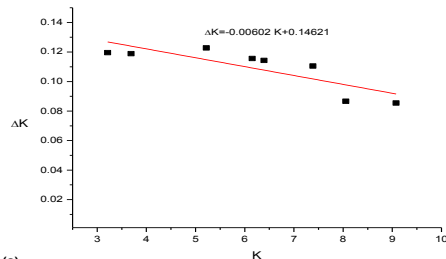
11 nm menjadi 6 -7 nm terjadi saat pemberian doping Zn sampai 20%. Hasil ini menandakan bahwa proses presipitasi mampu menghasilkan nanopartikel dengan ukuran kristalit cukup kecil.



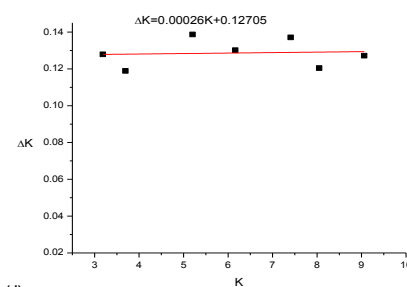
(a)



(b)



(c)

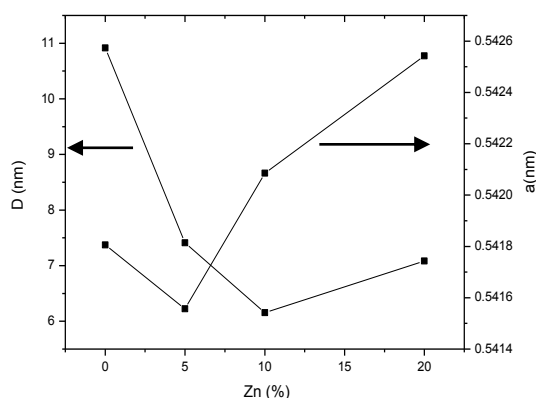


(d)

Gambar 4. Grafik Williamson-Hall nanopartikel CeO_2 dengan berbagai persentase Zn (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 20%

Secara umum, nanopartikel oksida menunjukkan ekspansi kisi terhadap

pengecilan ukuran kristalit [3],[12]. Korelasi ukuran kristalit dan konstanta kisi dengan persentase doping Zn ditunjukkan pada Gambar 5. Pembesaran konstanta kisi akibat pengecilan ukuran kristalit juga dihubungkan dengan peningkatan kekosongan oksigen atau impuritas. Dalam hal nanopartikel CeO₂, pemberian doping Zn akan meningkatkan vakansi oksigen.



Gambar 5. Grafik hubungan ukuran kristalit dan konstanta kisi nanopartikel CeO₂ dengan berbagai persentase Zn

KESIMPULAN

Proses presipitasi dalam campuran pelarut aquades-isopropanol telah berhasil digunakan untuk sintesis nanopartikel CeO₂. Metode ini sangat sederhana dan ekonomis untuk memperoleh nanopartikel CeO₂ dengan ukuran kristalit yang kecil. Ukuran kristalit CeO₂ dianalisis dengan XRD menggunakan persamaan Williamson Hall. Analisis difraksi sinar X menunjukkan nanopartikel CeO₂ berstruktur kubik fluorite dengan konstanta kisi 5,41557 - 5,42542 Å. Pengecilan ukuran kristalit dari 11 nm menjadi 6 nm diperoleh dengan pemberian doping Zn.

DAFTAR PUSTAKA

[1]. El-Toni, A.M, Yin, Shu and Sato Tsugio, 2008, *UV Shielding Performance Enhancement of CaO Doped Ceria by Coupling With Plate-Like*

K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O₄, J Mater Sci 43, 2411-2417.

[2]. Fonseca, J., Figueredo, Roberto, Antonio, 2009, *ZnO:CeO₂-Based Nanopowders with Low Catalytic Activity as UV Absorber*, Applied Surface Science 225, Science Direct, 9006-9009

[3]. Goharshadi, Elaheh K., Samiee, Sara and Nancarrow, Paul, 2011, *Fabrication of Cerium Oxide Nanoparticles: Characterization and Optical Properties*, Journal of Colloid and Interface Science 356, Science Direct, 473-480.

[4]. Hill, M.R., Russell, J.J, and Lamb, R.N., 2008, *High Quality Zn_xMg_{1-x}O Thin Films Deposited from a Single Molecular Source : Intimate Mixing as a Means to Improved Film Properties*, Chem Mater 20, 2461-2467

[5]. Li, R., Yabe, S. Yamashita, M., Momose, S., Yoshida, S., Yin, S. and Sato, T., 2002, *Synthesis and UV-Shielding Properties of ZnO- and CaO-Doped CeO₂ Via Soft Solution Chemical Process*, Solid State Ionics 151, Science Direct, 235-241.

[6]. McKinlay, A.F., Diffey, B.L. 1987, *A reference Action Spectrum for Ultraviolet Induced Erythema in Human Skin*, in Passchier BF & Bosnjakovic BFM (eds) Human Exposure to Ultraviolet Radiation: Risk and Regulations. Amsterdam, Elsevier:83-87.

[7]. Minamidate, Y., Yin, S. and Sato T., 2010, *Synthesis and Characterization of Plate-Like Ceria Particles for*

- [8]. *Cosmetic Application*, Materials Chemistry and Physics 123, Science Direct, 516–520.
- [9]. Nurhasanah, I., Nursanti I., Sulistia, N.A.A., Sutanto, H. dan Muhlisin, Z., 2011, *Analisis Difraksi Sinar-X Serbuk Nanokristalin CeO₂ yang Disintesis dalam Campuran Pelarut Air/Alkohol*, Prosiding Simposium Nasional Inovasi Pembelajaran dan Sains 2011 (SNIPS 2011) 22-23 Juni, Bandung, Indonesia.
- [10]. Ozgur, U., et al, 2005, *Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices*, Applied Physics Review.
- [11]. Sen, Ranjan, Das, Siddhartha and Das, Karabi, 2010, *Microstructural Characterization of Nanosized Ceria Powders by X-Ray Diffraction Analysis*, Departement of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur, India.
- [12]. Song, Qu, Yang, Qiu, 2006, *Synthesis of ZnO Doped Ceria Nanoparticles Via Azeotropic Distillation Processing*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 16, Science Direct, s350-s355,
- [13]. Sujana, M.G., Chattopadyay, K.K. and Anand, S., 2008, *Characterization and Optical Properties of Nano-Ceria Synthesized by Surfactant-Mediated*
- [14]. Suryanarayana, C. and Norton, G., 1998, *X-Ray Diffraction : A Practical Approach*, Plenum Press, New York and London.
- [15]. *Precipitation Technique in Mixed Solvent System*, Applied Surface Science 254, Science Direct, 7405–7409.
- [16]. Trovarelli, A., 2002, *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Imperial College Press, London.
- [17]. Truffault, Laurianne, Ta, Minh-Tri, Devers, Thierry, Konstantinov, Konstantin, Harel, Valerie, Simmonard, Cyriaque, Andreazza, Caroline, Nevirkovets, Ivan P., Pineau, Alain, Veron, Olivier and Blondeau, Jean-Philippe, 2010, *Application of Nanostructured Ca Doped CeO₂ for Ultraviolet Filtration*, Materials Research Bulletin 45, Science Direct, 527–535.
- [18]. Yabe, Shinryo and Sato Tsugio, 2002, *Cerium Oxide for Sunscreen Cosmetics*, Journal of Solid state Chemistry 171, Science Direct, 7-11.
- [19]. Yamashita, M, Kameyama, K., Yabe, S., Yoshida, S., Fujishiro, Y., Kawai, and Sato, T, 2002, *Synthesis and Microstructure of Calcia Doped Ceria as UV Filters*, Journal of Materilas Science 37, 683-687.