

LUMINESCENCE NANOPARTIKEL EMISI CAHAYA TAMPAK SEBAGAI TINTA PENGAMAN

Widhya Budiawan, Aunuddin Syabba, Mikrajuddin Abdullah dan Khairurrijal

Fisika Material Elektronik, FMIPA - ITB
Jl. Ganesha No. 10, Bandung 7534875

ABSTRAK

LUMINESCENCE NANOPARTIKEL EMISI CAHAYA TAMPAK SEBAGAI TINTA PENGAMAN. Nanopartikel ZnO disintesis dengan metode sol-gel dengan menggunakan LiOH sebagai agen hidrolisisnya. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar X (XRD) untuk mengkaji kristalinitas dan UV Vis untuk menentukan lebar celah pita energi. Koloid nanopartikel yang dihasilkan memiliki ukuran sekitar 3 nm yang menghasilkan celah pita energi sekitar 3,53 eV. Kristalinitas nanopartikel dipengaruhi oleh konsentrasi LiOH yang digunakan. ZnO berukuran 3 nm dapat menghasilkan *luminescence* cahaya biru jika disinari ultraviolet. Pembesaran ukuran partikel menyebabkan pergeseran *luminescence* ke arah merah. *Luminescence* cahaya tampak pada koloid dimanfaatkan sebagai tinta pengaman. Pada penelitian ini juga dilaporkan uji tinta menggunakan nanopartikel dengan memvariasikan sejumlah parameter seperti jenis kertas, warna kertas dan komposisi tinta.

Kata kunci : Koloid, nanopartikel, ZnO, tinta nano

ABSTRACT

LUMINESCENT NANOPARTICLES EMITTING VISIBLE COLOR FOR SECURITY APPLICATION. ZnO nanoparticles have been synthesized by sol-gel method, in which LiOH was used as a hydrolyzing agent. The products were characterized by using X-ray diffraction to show crystallinity and using UV Vis to predict bandgap. The size of ZnO nanoparticles in the colloid is about 3 nm with bandgap around 3.53 eV. Crystallinity of the ZnO nanoparticles depends on LiOH concentration. The ZnO colloid, having 3 nm size, emits blue luminescence when irradiated with an ultraviolet. By increasing the size of particles, a red-shift in luminescence color was observed. Luminescent colloids that emitting visible colors have a great potential for developing security ink. In this final project we also report some tests on the ZnO based luminescence ink. Various parameter such as type of paper, paper color and ink composition were investigated.

Key words : Colloid, nanoparticles, ZnO, nano-ink

PENDAHULUAN

Seng oksida (ZnO) merupakan bahan semikonduktor dengan celah pita energi yang lebar [1]. Pada ukuran besar ZnO memiliki celah pita energi 3,4 eV [2]. Sifat ini memberikan peluang ZnO untuk diaplikasikan dalam bidang optik dan optoelektronik.

Salah satu sifat unik ZnO adalah memiliki celah pita energi yang lebar. Lebar celah pita energi ZnO ternyata bergantung pada ukuran partikelnya ketika ukurannya dalam orde nanometer. Celah pita energi yang dapat diubah, memungkinkan untuk mengatur panjang gelombang *luminescence* yang dipancarkan oleh ZnO. Berbagai riset telah dikembangkan untuk memproduksi ZnO dalam ukuran nanometer berupa koloid atau serbuk. Selain itu, ZnO dapat melakukan *luminescence* emisi cahaya tampak dengan absorpsi sinar ultraviolet.

Pada makalah ini akan dilaporkan produksi nanotinta ZnO yang telah dilakukan untuk aplikasi keamanan. Selain itu, juga dilakukan karakterisasi dengan XRD dan UV-Vis.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Bahan yang diperlukan adalah seng asetat dihidrat, $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kemurnian 99% Mr = 219,51 dari Kanto Chemical Japan, litium hidroksida monohidrat, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, kemurnian 97% Mr 41,96, Sigma Aldrich Japan. Pelarut yang digunakan etanol 99% dari Merck Darmstadt Germany dan Brataco Chemika Bandung. Alat-alat yang digunakan dalam sintesis ini sebagian besar dari bahan gelas, seperti alat destilasi, batang pengaduk, gelas ukur, *beaker* dan pipet hisap.

Sintesis Koloid Nanopartikel ZnO

Salah satu cara metode sederhana untuk menghasilkan ZnO adalah dengan metode hidrolisis yang pertama kali dijelaskan oleh Spanhel dan Anderson [3].

Pada metode ini koloid ZnO diproduksi dalam larutan etanol dan litium hidroksida (LiOH) sebagai *agent* hidrolisis dan dapat menghasilkan koloid ZnO stabil pada konsentrasi tinggi.[2]

(CH₃COOH)₂Zn.2H₂O sebanyak 2,20 g dilarutkan dalam 100,0 mL etanol dengan diaduk dan dipanaskan pada suhu 76,0 ° C. Hasilnya adalah 40,0 mL larutan homogen dan 60,0 mL kondensat yang tidak digunakan Waktu yang dibutuhkan berkisar antara 2 jam sampai dengan 3 jam. Secara terpisah LiOH.H₂O dilarutkan dalam 40,0 mL etanol dengan berat yang bervariasi, yaitu (a)0,23 g dan (b)0,33 g dengan cara diaduk hingga diperoleh larutan yang homogen dan transparan. Larutan homogen yang diperoleh masing-masing memiliki konsentrasi 0,14 M dan 0,2 M. Selanjutnya, larutan ini dicampurkan dengan larutan hasil destilasi dengan perbandingan volume seng asetat dan litium hidroksida monohidrat 2:3. Volume seng asetat yang digunakan adalah 10,0 mL dan volume litium hidroksida yang digunakan masing-masing 15,0 mL. Campuran kedua larutan tersebut selanjutnya dipanaskan dengan suhu sekitar 60° C sampai diperoleh serbuk ZnO. Serbuk ZnO tersebut dikarakterisasi dengan XRD di Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi Kelautan dan UV-Vis di Program Studi Kimia ITB.

Untuk mendapatkan tinta, koloid yang dihasilkan tidak perlu dipanaskan, tetapi dicampur gliserin dengan komposisi gliserin 0,50 mL dan koloid ZnO 9,50 mL. Komposisi yang kedua adalah gliserin 1,00 mL dan koloid ZnO 9,00 mL. Selain itu, koloid ZnO sebanyak 9,50 mL dicampur dengan PEG 400 sebanyak 0,50 mL

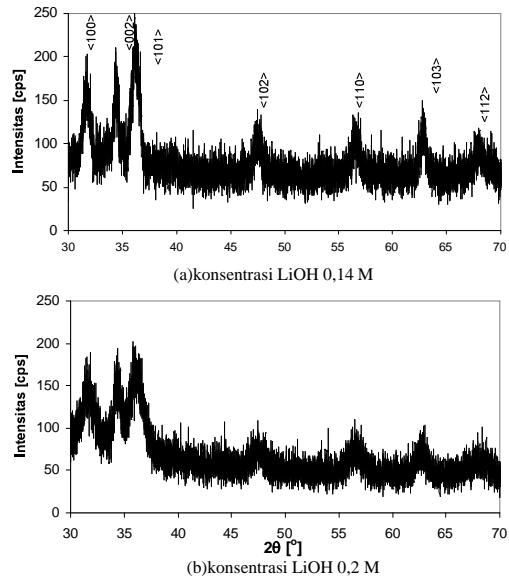
Tinta yang dihasilkan selanjutnya diuji pada kertas. Dalam pengujian ini digunakan tujuh jenis kertas yang berbeda, yaitu kertas *photocopy* putih, kertas buram, kertas lipat, tisu, kertas sampul dengan merek *BC Lux*, kertas sampul buffalo dan kertas timbang. Pengujian pengaruh warna dilakukan pada kertas lipat dan kertas *BC Lux* dengan warna yang bervariasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode ini dapat menghasilkan koloid ZnO dengan ukuran partikel antara 3 nm sampai dengan 6 nm dalam beberapa menit [4] Konsentrasi LiOH yang digunakan mempengaruhi ukuran partikel yang terbentuk, bukan karena adanya penggumpalan koloid sebagaimana yang diamati oleh Spanhel dan Anderson [2].

Konsentrasi LiOH yang digunakan juga berpengaruh terhadap kristalinitas ZnO. Konsentrasi LiOH yang rendah menyebabkan pola XRD lebih lebar. Hal ini mengindikasikan bahwa kristalinitas meningkat sesuai dengan meningkatnya konsentrasi LiOH.

Gambar 1 memperlihatkan pola XRD ZnO dengan konsentrasi LiOH yang berbeda. Puncak dominan adalah <100>, <002>, <101> dan <102> mengindikasikan kristal berbentuk heksagonal [2].



Gambar 1. Pola XRD dari sampel (a) dan (b)

Ukuran partikel ZnO dapat diprediksi dengan Persamaan *Scherer* berikut [5].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta(hkl)\cos\theta} \dots\dots\dots (1)$$

dengan D adalah ukuran partikel, λ adalah panjang gelombang radiasi sinar X (sumber CuKα, λ = 1.5418 Å), θ adalah sudut Bragg dan Δ(hkl) adalah lebar penuh garis difraksi (hkl) pada saat intensitas setengah maksimum (*Full Width at Half Maximum*, *FWHM*). Ukuran partikel ZnO dari hitungan ini sekitar 4 nm untuk sampel (a) dan 3 nm untuk sampel (b).

Ukuran partikel yang terbentuk mempengaruhi lebar celah pita energi ZnO yang dihasilkan. Hal ini tampak seperti dalam Formula *Brus* [6]

$$E_g(r) \approx E_g^\infty + \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\kappa R} \dots\dots\dots (2)$$

R adalah jari-jari nanokristal, E_g[∞] adalah lebar celah pita energi ZnO pada ukuran besar, h adalah konstanta *Planck* dan κ adalah konstanta dielektrik bahan. Massa tereduksi diberikan oleh 1/m = 1/m_e^{*} + 1/m_h^{*} dengan m_e^{*} dan m_h^{*} berturut-turut massa efektif elektron dan massa efektif lubang. Nilai yang didapat adalah m_e^{*} = 0,24 m_e dan m_h^{*} = 0,45 m_e dengan m_e adalah massa elektron bebas. Celah pita energi ZnO pada ukuran besar adalah = 3,4 eV, konstanta dielektrik κ = 3,7 [2].

Dengan persamaan tersebut, kami memprediksikan lebar celah pita energi ZnO yang dihasilkan adalah 3,5 eV untuk partikel berukuran 3 nm dan 3,45 eV untuk partikel berukuran 4 nm. Hasil ini mendekati dengan hasil *UV Vis*, yaitu sekitar 3,44 eV untuk semua sampel.

Celah pita energi membesar karena ukuran partikel ZnO mengecil. Lebar celah pita energi nanopartikel ZnO menentukan emisi panjang gelombang *luminescence* yang teramati. Celah pita energi yang lebar

mengakibatkan bergesernya posisi spektrum *luminescence* ke panjang gelombang yang lebih kecil. ZnO dapat memancarkan cahaya dengan *luminescence* pada daerah kuning hijau [3].

Luminescence pada cahaya tampak terjadi karena adanya transisi elektron dari pita konduksi ke tingkat energi (pusat rekombinasi) yang berada di tengah celah pita energi [4]. Ketika ukuran partikel ZnO diperkecil kurang dari 6 nm, spektrum emisi bergeser ke panjang gelombang yang lebih pendek. Puncak spektrum emisi berada pada daerah biru untuk ukuran partikel lebih kecil dari 3 nm. Ukuran partikel ZnO yang sangat besar, menunjukkan puncak spektrum emisi, pada panjang gelombang sekitar 550 nm, yaitu warna kuning-hijau [3].

Puncak emisi *luminescence* berada pada sekitar 500 nm untuk koloid yang baru dan bergeser menjadi 560 nm setelah tumbuh selama 5 hari. Pergeseran puncak *luminescence* akibat celah pita energi melebar karena membesarnya ukuran partikel. Dari pengamatan tersebut diperoleh bahwa koloid yang baru memancarkan warna biru kemudian berubah ke hijau dan akhirnya memancarkan warna kuning kehijau-hijauan [3].

Hasil pengujian menunjukkan bahwa *photoluminescence* tidak teramati pada kertas *photocopy* putih, kertas buram, kertas lipat dan kertas bufalo, sedangkan pada kertas tisu, kertas timbang dan kertas sampul *BC Lux photoluminescence* dapat teramati. Hasil pengujian menunjukkan bahwa ada perbedaan pengaruh kertas terhadap koloid nanopartikel ZnO. Kertas tisu, kertas timbang dan kertas *BC Lux* tidak mempengaruhi *photoluminescence* yang teramati.

Kertas timbang dan kertas *BC Lux* memiliki permukaan yang menyebabkan koloid ZnO dapat melekat pada permukaan kertas akibatnya partikel ZnO dapat menyatu atau tidak menyebar. Ketika etanol menguap, ZnO tidak terlihat di bawah sinar cahaya tampak merupakan sifat *luminescence* dari nanopartikel ZnO.

Kertas tisu memiliki kemampuan mudah menyerap cairan. Kemampuan tisu seperti ini mengakibatkan koloid ZnO yang diserap oleh tisu tidak menyebar, tetapi terkumpul. Hal ini mengakibatkan partikel ZnO terkonsentrasi pada satu tempat sehingga pada saat etanol habis menguap, partikel ZnO mampu menunjukkan fenomena *photoluminescence*.

Kertas-kertas lain tidak dapat menunjukkan *photoluminescence*. Hal ini dikarenakan kertas tersebut tidak dapat mempertahankan koloid ZnO tetap berada di permukaan. Akibatnya koloid menjadi masuk ke dalam pori-pori kertas dan partikel ZnO tidak dapat menunjukkan *photoluminescence*.

Pengujian warna kertas dilakukan untuk membuktikan bahwa *luminescence* tidak dipengaruhi oleh warna kertas. Pengujian warna kertas memberikan hasil bahwa warna kertas tidak berpengaruh pada *photoluminescence*. Hal ini dibuktikan bahwa kertas lipat dengan berbagai warna tidak dapat menunjukkan fenomena *photoluminescence*, sedangkan kertas *BC Lux*

dengan berbagai tetap menunjukkan fenomena *photoluminescence*, kecuali warna kuning. Pengecualian pada warna kuning dikarenakan warna yang diemisikan oleh ZnO adalah kuning, sehingga intensitas emisi ZnO menjadi berkurang.

Ketika koloid nanopartikel ZnO murni dituliskan pada kertas, tulisan tersebut menghilang dalam waktu yang cepat. Tulisan tersebut dapat terbaca ketika disinari dengan sinar *UV*. *Photoluminescence* yang teramati tampak jelas dengan warna yang dipancarkan berwarna kuning. Campuran *PEG* dan koloid ZnO menghasilkan tinta yang tidak mengering dalam waktu yang cepat di kertas. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa koloid ZnO murni memberikan intensitas *photoluminescence* yang paling kuat dengan koloid ZnO campuran. Pencampuran koloid ZnO mengakibatkan berkurangnya konsentrasi ZnO pada larutan. Dengan demikian, koloid murni sudah dapat dijadikan sebagai tinta pengaman.

KESIMPULAN

Koloid nanopartikel ZnO murni dapat dijadikan sebagai tinta pengaman dalam bentuk tinta tulis. Tinta ini hanya dapat digunakan pada kertas tertentu yang dapat mempertahankan koloid nanopartikel ZnO melekat di permukaan kertas. Konsentrasi partikel pada ZnO pada permukaan kertas mempengaruhi kualitas tulisan pada kertas tersebut. Kualitas tulisan pada kertas tidak dipengaruhi oleh warna kertas.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada TORAY Foundation yang telah membantu pendanaan dalam penelitian ini.

DAFTARACUAN

- [1]. FENG, YU; YINGXUE ZHOU; YAOQING LIU; GUOBIN ZHANG; XINYI ZHANG, *J. Luminescence*, **119-120** (2006) 233-236
- [2]. MIKRAJUDDIN ; I.W. LENGGORO; KIKUO OKUYAMA ang F.G.SHI, *Journal of The Electrochemical Society*, **149** (2002) H107-H112
- [3]. ABDULLAH, MIKRAJUDDIN; SHINJI SHIBATOMO; KIKUO OKUYAMA, *J. Optical Materials*, **26** (2004) 95-100
- [4]. MIKRAJUDDIN; FERI ISKANDAR AND KIKUO OKUYAMA, *Journal of Applied Physics*, **89** (11) (2001) 6431-6434
- [5]. OLIVEIRA, ANA PAULA A.; JEAN-FRANÇOIS HOICHEPIED; FRANÇOIS GRILLON AND MARIE-HÉLÈNE BERGER, *J. Chem. Matter*, **15** (2003) 3202-3207
- [6]. BRUS, LOUIS, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 2555-2560