

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Seng Sulfida (ZnS)

Seng Sulfida, ZnS, merupakan senyawa dari unsur seng yang mengikat anion sulfida dan bersifat sebagai semikonduktor^[12]. Endapannya berwarna putih^[13] dan sukar larut dalam air yang dibuktikan dengan nilai K_{sp} -nya yang kecil, yaitu sebesar $1,0 \times 10^{-23,8}$ ^[5,8]. Seng sulfida dapat diendapkan dari ion Zn^{2+} dan S^{2-} , jika hasilkali konsentrasi ion Zn^{2+} dan S^{2-} melampaui nilai K_{sp} -nya. Dalam suasana alkalis, ZnS dapat berubah menjadi bentuk hidroksidanya, yaitu $Zn(OH)_2$, karena pada kondisi tersebut keberadaan ion OH^- lebih dominan dibandingkan ion H^+ ($Zn(OH)_2$, $K_{sp} = 1,0 \times 10^{-15,3}$)^[5,8]. Adanya oksigen dalam larutan akibat kontak dengan udara juga dapat mengakibatkan terbentuknya ZnO ^[10].

Kristal ZnS bisa berada dalam bentuk kubik maupun heksagonal^[5]. Oleh karena itu, untuk identifikasi strukturnya dapat digunakan analisis XRD. Menurut Ibanez dkk^[6], ZnS mempunyai serapan pada daerah UV.

2.2 Metode *Electrochemical Bath Deposition* (EBD)

Metode EBD untuk preparasi senyawa dalam bentuk lapisan film melibatkan kontrol kondisi elektrokimiawi^[11]. Proses pengendapan terjadi secara elektrolisis di dalam sel elektrolitik dengan larutan elektrolit yang mengandung ion-ion dari senyawa yang akan diendapkan. Dalam bentuk lapisan film, senyawa akan mengendap pada permukaan substrat yang bersifat konduktif^[7], yang sekaligus

berfungsi sebagai elektroda kerja. Dalam metode EBD, potensial listrik eksternal merupakan faktor yang sangat menentukan untuk preparasi senyawa berbentuk lapisan film^[11].

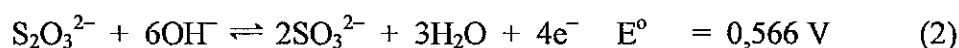
Pada preparasi lapisan film ZnS dengan metode EBD, ZnS diendapkan pada permukaan substrat aluminium teranodisasi. Larutan elektrolit yang digunakan berupa campuran larutan ZnSO₄, sebagai sumber ion seng dan larutan Na₂S₂O₃, sebagai sumber ion sulfida. Larutan dikondisikan dalam suasana basa dengan penambahan amonia, yang juga berfungsi sebagai ligan^[4,5,8,9] untuk membentuk kompleks tetramin, [Zn(NH₃)₄]²⁺, dengan ion Zn²⁺ yang berlangsung menurut reaksi^[13]:



Terbentuknya kompleks [Zn(NH₃)₄]²⁺ akan mengontrol pelepasan ion Zn²⁺ agar tidak begitu cepat, sehingga hasil kali dengan konsentrasi sulfida S²⁻ tidak berada jauh di atas nilai K_{sp}. Apabila K_{sp} tidak segera terlampaui, maka pengendapan yang cepat dapat dihindari dan diharapkan diperoleh lapisan film ZnS yang homogen pada permukaan substrat.

2.3 Efek Potensial Listrik Eksternal pada Proses Pengendapan ZnS

Pada preparasi lapisan film ZnS, potensial listrik eksternal digunakan untuk mendekomposisikan tiosulfat, S₂O₃²⁻, menjadi ion sulfida, S²⁻, menurut reaksi:



Potensial total untuk dekomposisi diperoleh dari penjumlahan untuk masing-masing potensial standar, yaitu $-0,601 \text{ V}$. Dengan tambahan potensial listrik eksternal $-0,601 \text{ V}$ dekomposisi $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ menjadi S^{2-} dimungkinkan dapat terjadi. Selanjutnya ion S^{2-} hasil dekomposisi akan bereaksi dengan ion Zn^{2+} yang ada dalam larutan membentuk ZnS yang akan menempel di elektroda kerja, menurut reaksi:



2.4 Substrat Pengendapan

Preparasi senyawa dalam bentuk lapisan film memerlukan suatu substrat yang mempunyai sifat sebagai adsorben untuk media pengendapan. Adanya pori-pori pada permukaan substrat menyebabkan substrat dapat mengadsorpsi suatu senyawa^[14].

Substrat yang sering dipakai pada pengendapan berbentuk lapisan film biasanya berupa substrat gelas. Sebelum digunakan, substrat gelas tersebut diberi perlakuan terlebih dahulu sehingga permukaannya menjadi berpori^[10,15]. Akan lebih baik lagi jika substrat gelas yang digunakan bersifat konduktor, seperti gelas oksida penghantar listrik yang transparan (TCO) maupun gelas berlapis timah oksida^[9]. Jenis substrat lain yang dapat dipakai sebagai media pengendapan adalah substrat logam yang terlapis senyawa oksidanya, seperti aluminium yang terlapis Al_2O_3 . Lapisan Al_2O_3 diperoleh dari proses anodisasi aluminium. Dengan proses anodisasi,

lapisan yang terbentuk menjadi berpori sehingga dapat bersifat sebagai adsorben^[14]. Aluminium tanpa lapisan Al_2O_3 , tidak dapat digunakan sebagai substrat karena permukaannya licin dan tidak berpori sehingga pengendapan pada permukaannya sulit dan endapan tidak dapat melekat dengan kuat. Pada penelitian ini, substrat pengendapan yang digunakan berupa plat aluminium teranodisasi.

2.4.1 Aluminium (Al)

Aluminium berupa logam putih yang liat dan dapat ditempa. Bubuknya berwarna abu-abu dan melebur pada $659\text{ }^\circ\text{C}$. Asam klorida encer dapat dengan mudah melarutkan logam Al. Bila terkena udara, aluminium teroksidasi pada permukaannya dan lapisan oksida tersebut melindungi dari oksidasi lebih lanjut.

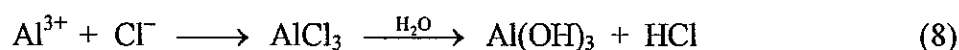
Logam aluminium menjadi primadona dalam penggunaannya karena ringan dan mudah didapat (sumber daya alam yang berlimpah), sehingga logam Al harganya lebih murah dibandingkan dengan logam-logam lain. Selain itu, logam Al juga bersifat anti korosi dan mudah dibentuk. Aluminium banyak digunakan dalam bangunan sebagai bingkai-bingkai jendela, pintu, atap dan lain-lain. Walaupun demikian ada beberapa sifat aluminium yang harus diperbaiki untuk dapat digunakan sesuai dengan manfaatnya, antara lain dengan proses anodisasi^[14].

2.4.2 Anodisasi Aluminium

Anodisasi aluminium adalah suatu proses untuk memperoleh lapisan oksida (alumina) secara elektrolitik dengan cara menempatkan logam aluminium sebagai

elektroda kerja, yaitu sebagai anoda dalam larutan elektrolit. Larutan elektrolit yang digunakan dalam anodisasi berupa asam encer.

Pada anodisasi, logam aluminium akan teroksidasi menjadi ion Al^{3+} dengan adanya suasana asam. Ion Al^{3+} tersebut akan berikatan dengan H_2O dalam larutan membentuk $\text{Al}(\text{OH})_3$ yang selanjutnya terdekomposisi menjadi Al_2O_3 . Proses anodisasi berlangsung menurut reaksi sebagai berikut^[14]:



Lapisan aluminium oksida, Al_2O_3 , yang diperoleh memberikan beberapa perbaikan terhadap sifat aluminium, yaitu menurunkan refleksitas, menambah kekuatan daya tahan korosi dan bersifat sebagai adsorben^[14].

2.5 Karakterisasi Produk

2.5.1 Spektra UV-Vis

Karakter spektral lapisan film ZnS yang diungkapkan dengan λ_g , E_g , dan sensitivitas absorbansi terhadap perubahan panjang gelombang $\Delta A/\Delta \lambda$ dapat diketahui dari pola spektral UV-Vis. Spektra UV-Vis diperoleh dari hasil analisis dengan spektrofotometer UV-Vis reflektans. Pemakaian spektrofotometer UV-Vis reflektans karena substrat yang digunakan pada penelitian ini tidak tembus cahaya, sehingga cahaya yang diserap oleh sampel, yaitu ZnS tidak dapat diteruskan dan harus direfleksikan agar absorbansi dari sampel dapat terbaca. Data yang didapat dari

hasil analisis, berupa harga absorbansi sampel pada berbagai panjang gelombang dengan rentang 300 sampai 400 nm. Hubungan antara absorbansi terhadap panjang gelombang menunjukkan pola spektral dari lapisan film ZnS pada berbagai variasi potensial listrik eksternal yang digunakan.

Dari spektra UV-Vis, jika panjang gelombang yang terukur dinyatakan dengan λ_g , nilai λ_g , menurut Ibanez dkk^[6], ditentukan pada suatu titik dimana terjadi perubahan mencolok dalam slope kurva antara absorbansi dengan panjang gelombang dari lapisan film ZnS. Titik tersebut, λ_g , merupakan titik belok bawah dari kurva absorbansi dengan panjang gelombang. Apabila diandaikan, kurva $dA/d\lambda$ sebagai suatu diagram energi, maka λ_g merupakan batas energi terendah yang dibutuhkan oleh lapisan film ZnS untuk bisa bekerja sebagai semikonduktor fotokonduktif.

Dari harga λ_g , besarnya energi gap (E_g) dapat ditentukan. E_g merupakan energi yang memisahkan antara pita valensi dan pita konduksi. Pita valensi adalah pita yang orbitalnya ditempati oleh elektron, sedangkan pita yang tidak ditempati oleh elektron disebut dengan pita konduksi. Harga E_g material isolator sangat besar sehingga kemungkinan elektron untuk berpindah dari pita valensi ke pita konduksi sangat kecil. Sedangkan harga E_g semikonduktor berada pada pertengahan antara material isolator dan konduktor. Elektron-elektron yang terdapat pada pita valensi dapat berpindah ke pita konduksi melalui absorpsi cahaya. Hal tersebut hanya dapat terjadi jika harga energi dari cahaya sama dengan atau lebih besar dari harga E_g . Harga E_g dapat dihitung dengan persamaan Planck sebagai berikut^[9]:

$$E_g = hv_g = hc/\lambda_g = (6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}) (2,998 \times 10^{17} \text{ nm s}^{-1})$$

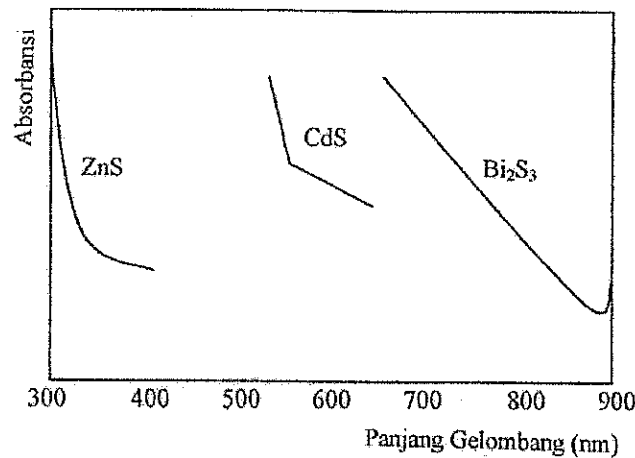
$$(1 \text{ eV}/1,602 \times 10^{-19} \text{ J})/\lambda_g = (1240/\lambda_g) \text{ eV} \quad (10)$$

dimana λ_g adalah panjang gelombang dalam nm.

Sensitivitas absorbansi terhadap perubahan panjang gelombang $\Delta A/\Delta \lambda$, menyatakan kemampuan lapisan film untuk menerima respon cahaya dari luar. Sensitivitas $\Delta A/\Delta \lambda$ ditentukan dari selisih antara absorbansi dan panjang gelombang pada rentang λ saat absorbansi turun tajam. Semakin absorbansi turun dengan tajam, maka sensitivitas $\Delta A/\Delta \lambda$ semakin tinggi dan semakin baik kemampuannya dalam menerima respon cahaya dari luar.

Menurut hasil yang dilaporkan Ibanez^[6] dengan metode CBD, endapan lapisan film ZnS pada permukaan gelas memberikan respon spektra yang khas pada panjang gelombang, λ , 310 sampai 335 nm, dengan titik belok cukup tajam pada λ_g 331 nm yang sesuai dengan energi gap, E_g 3,7 eV. Pada panjang gelombang 310 – 330 nm absorbansi turun tajam dengan sensitivitas $\Delta A/\Delta \lambda$ relatif sangat tinggi dan mulai pada 331 nm kecenderungan absorbansi tiba-tiba berubah landai hingga 425 nm.

Diharapkan, penelitian ini bisa menghasilkan lapisan film ZnS dengan pola spektral yang mirip dengan yang dikemukakan oleh Ibanez dkk^[6] dan dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 1. Pola spektral menurut Ibanez

Karakteristik dan hasil perhitungan dituliskan sebagai berikut:

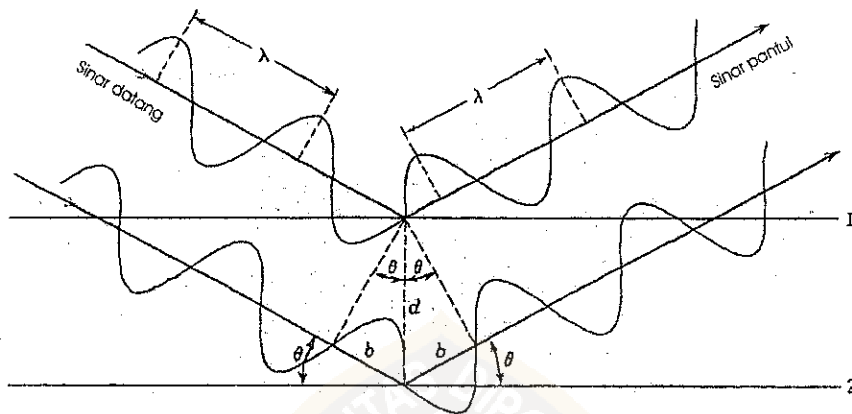
Tabel 1. Hasil penelitian Ibanez

Semikonduktor	λ_g (nm)	$E_{g \text{ lit}}$ (eV)	Warna
ZnS	331	3,4	putih
CdS	542	2,42	kuning
Bi_2S_3	870	1,47	abu-abu – hitam

2.5.2 Difraktogram Sinar-X

X-Ray Diffraction (XRD) adalah metode difraksi yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi mineral dan logam, antara lain meliputi bentuk padatan (kristal tunggal atau polikristalin), struktur kristal, cacat kristal, dan ukuran partikel ^[16]. Dalam penelitian ini, analisis XRD digunakan untuk identifikasi alumina hasil anodisasi dan ZnS hasil pengendapan.

Sinar-X yang digunakan untuk metode tersebut merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang 0,01 – 1 nm, yang dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron energi tinggi^[17,18].



Gambar 2. Mekanisme difraksi sinar-X

Ketika sinar-X monokromatik mengenai bidang atom kristal yang berdekatan, sinar yang dihamburkan saling berinterferensi satu sama lain dan akan meninggalkan kristal dengan panjang gelombang yang hampir sama dengan jarak antar atom. Sinar-X yang dihamburkan dari bidang kristal menghasilkan sinar terdifraksi^[17,19]. Keadaan tersebut didefinisikan dengan Persamaan Bragg sebagai berikut^[19]:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (11)$$

dengan n bilangan bulat, λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan, d adalah jarak antar atom, dan θ adalah sudut difraksi.

Dengan memvariasi sudut θ , kondisi Bragg dipenuhi untuk setiap perbedaan jarak d pada material polikristalin. Difraktometer akan mengukur sudut 2θ . Pengeplotan posisi sudut dan intensitas dari puncak difraksi akan menghasilkan difraktogram yang khas dari setiap bentuk yang ada dalam sampel^[19].

Untuk identifikasi sampel yang belum diketahui dapat dilakukan dengan membandingkan difraktogram sampel dengan difraktogram referensi dalam database yang telah ditetapkan oleh Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)^[19,20]. Melalui penelitian ini, diharapkan hasil analisis mempunyai difraktogram yang sama dengan referensi, sehingga dapat dibuktikan kebenaran dari senyawa yang diperoleh.

