

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Seng Sulfida (ZnS)

Seng sulfida, ZnS, merupakan persenyawaan antara seng dengan golongan VI yang berwujud sebagai padatan berwarna putih^[5,13]. Seng sulfida dapat diendapkan dari ion Zn^{2+} dan S^{2-} , jika hasil kali konsentrasi ion Zn^{2+} dan S^{2-} melebihi nilai hasil kali kelarutannya (K_{sp})^[8,13]. Endapannya sukar larut dalam air yang dibuktikan dengan nilai K_{sp} yang kecil ($K_{sp} ZnS = 1 \times 10^{-23,8}$)^[1,13]. Pada suasana alkalis, pembentukan seng hidroksida, $Zn(OH)_2$, lebih mudah terjadi dibandingkan pembentukan ZnS karena keberadaan ion OH^- lebih dominan dibanding ion H^+ ($K_{sp} Zn(OH)_2 = 1 \times 10^{-15,3}$)^[5,8,13]. Adanya oksigen di dalam larutan elektrolit akibat kontak dengan udara menyebabkan terbentuknya oksida logam, ZnO ^[8].

Struktur kristal ZnS yang berbentuk kubik dan heksagonal^[1,7,14] dapat dianalisis menggunakan sinar-X (*X-Ray Diffraction*, XRD). Menurut Ibanez dkk^[4], ZnS mempunyai serapan pada daerah UV.

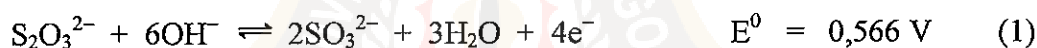
2.2 Metode Pengendapan Elektrokimiawi (*Electrochemical Bath Deposition*, EBD)

Metode EBD merupakan metode yang telah dikembangkan untuk mengendapkan material kalkogenida seperti CdS dan ZnS, dalam bentuk lapisan film pada permukaan substrat^[4]. Proses pengendapan sulfida logam pada permukaan substrat dengan metode EBD melibatkan reaksi pengendapan terkendali dalam suatu

larutan elektrolit yang mengandung sumber kalkogenida, ion logam, dan sedikit penambahan basa di bawah pengaruh potensial listrik eksternal.

Pada preparasi lapisan film ZnS, ZnS diendapkan di atas permukaan substrat alumina hasil anodisasi plat aluminium. Larutan elektrolit yang digunakan merupakan campuran larutan ZnSO₄ sebagai sumber ion seng dan larutan Na₂S₂O₃ sebagai sumber ion sulfida. Larutan elektrolit dikondisikan dalam suasana basa yang diatur dengan penambahan amonia, NH₄OH^[1,7].

Pengendapan ZnS berlangsung selama dua jam pada temperatur 60 °C di bawah pengaruh potensial listrik eksternal setinggi -0,60 V^[4]. Potensial listrik eksternal yang diberikan ke dalam sistem digunakan untuk mendekomposisikan tiosulfat, S₂O₃²⁻, menjadi ion sulfida, S²⁻, menurut reaksi^[15]:

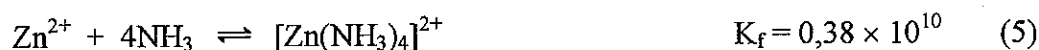


Potensial total untuk dekomposisi tiosulfat diperoleh dari penjumlahan harga masing-masing potensial standar yaitu setinggi -0,601 V.

2.3 Efek Ion Sulfida pada Proses Pengendapan ZnS

Seng sulfida dapat diendapkan dari ion Zn²⁺ yang direaksikan dengan ion S²⁻ jika hasilkali konsentrasi ion Zn²⁺ dan ion S²⁻ malampaui nilai K_{sp}-nya. Ion sulfida

diperoleh dari hasil dekomposisi tiosulfat dengan adanya potensial listrik eksternal. Ion sulfida merupakan faktor yang menentukan proses pengendapan ZnS dalam bentuk lapisan film^[12]. Apabila konsentrasi S^{2-} hasil dekomposisi tiosulfat tinggi, maka hasil kali dengan konsentrasi Zn^{2+} melampaui nilai K_{sp} , sehingga ZnS dapat mengendap^[13]. Pengendapan ZnS diharapkan tidak berlangsung cepat, sehingga reaksi dikontrol dengan pembentukan senyawa kompleks terhadap ion Zn^{2+} . Penambahan amonia ke dalam sistem reaksi menyebabkan terbentuknya ion kompleks tetramin, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, menurut reaksi:



Terbentuknya kompleks $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ akan mengontrol pelepasan ion Zn^{2+} dalam larutan^[1,5,7], sehingga reaksi antara ion Zn^{2+} dengan ion S^{2-} membentuk ZnS sesuai Persamaan (6) tidak terlalu cepat.



Dengan demikian, diharapkan hasil kali konsentrasi ion Zn^{2+} dengan konsentrasi ion S^{2-} tidak berada jauh di atas nilai K_{sp} . Apabila nilai K_{sp} tidak segera terlampaui, maka pengendapan terlalu cepat dapat dihindari dan diharapkan diperoleh lapisan film yang homogen pada permukaan substrat^[8,13].

$$K_{sp} = [Zn^{2+}] [S^{2-}] \quad (7)$$

Nilai K_{sp} merupakan nilai hasil kali konsentrasi ion-ion pembentuknya dalam larutan jenuh pada suhu tertentu yang dipangkatkan dengan koefisien masing-masing

ion bersangkutan yang dihasilkan oleh disosiasi dari satu molekul. Nilai K_{sp} ZnS dinyatakan dalam Persamaan (7)^[13].

2.4 Substrat Pengendapan

Substrat yang mempunyai sifat sebagai adsorben diperlukan sebagai media untuk mengendapkan suatu senyawa dalam bentuk lapisan film. Adanya pori pada permukaan substrat menyebabkan substrat bersifat sebagai adsorben, sehingga dapat digunakan untuk mengadsorpsi suatu senyawa^[16].

Substrat yang sering digunakan untuk mengendapkan suatu senyawa dalam bentuk lapisan film biasanya berupa substrat gelas. Sebelum digunakan, substrat tersebut diberi perlakuan terlebih dahulu, sehingga permukaannya menjadi berpori^[8,11]. Substrat gelas sebaiknya bersifat konduktor, seperti gelas oksida penghantar listrik yang transparan (TCO) maupun gelas berlapis timah oksida^[7]. Di samping gelas, logam yang terlapis senyawa oksidanya, seperti aluminium yang terlapis aluminium oksida, juga dapat digunakan sebagai substrat. Lapisan aluminium oksida diperoleh dari proses anodisasi aluminium. Melalui proses anodisasi, lapisan aluminium oksida menjadi berpori, sehingga dapat bersifat sebagai adsorben^[16]. Aluminium tanpa lapisan aluminium oksida tidak dapat digunakan sebagai substrat karena permukaannya licin dan tidak berpori, sehingga endapan tidak dapat melekat kuat. Pada penelitian ini, digunakan plat aluminium oksida hasil anodisasi plat aluminium sebagai substrat pengendapan ZnS.

2.4.1 Aluminium

Aluminium adalah logam putih yang liat dan dapat ditempa. Bubuknya berwarna abu-abu dan melebur pada 659 °C. Logam aluminium lebih mudah larut dalam asam klorida encer. Bila terkena udara, aluminium mudah teroksidasi pada permukaannya, tetapi lapisan oksida tersebut melindungi aluminium dari oksidasi lebih lanjut^[13].

Logam aluminium menjadi primadona dalam penggunaannya karena ringan dan mudah didapat (sumber daya alam yang berlimpah) yang mengakibatkan logam aluminium harganya murah dibandingkan dengan logam-logam lain. Selain itu, logam aluminium mempunyai sifat lebih tahan terhadap korosi. Logam aluminium banyak digunakan dalam bangunan, seperti bingkai-bingkai jendela, pintu, atap, dan lain-lain. Walaupun demikian, ada beberapa sifat yang harus diperbaiki untuk dapat digunakan sesuai dengan manfaatnya, antara lain dengan proses anodisasi^[16].

2.4.2 Anodisasi Aluminium

Anodisasi aluminium adalah suatu proses untuk memperoleh lapisan oksida (alumina) secara elektrolitik dengan menempatkan logam aluminium sebagai elektroda kerja (anoda) dalam larutan elektrolit. Proses anodisasi dilakukan menggunakan asam encer sebagai larutan elektrolit.

Pada proses anodisasi, logam aluminium akan teroksidasi menjadi Al^{3+} dengan adanya asam. Ion Al^{3+} tersebut akan berikatan dengan H_2O membentuk $Al(OH)_3$ yang terdekomposisi menjadi Al_2O_3 . Proses ini terjadi secara kontinyu, sehingga lapisan oksida akan terbentuk di permukaan logam. Pembentukan lapisan aluminium

oksida pada permukaan logam aluminium mempunyai beberapa perbaikan terhadap sifat aluminium itu sendiri, yaitu menurunkan refleksitas, menambah kekuatan daya tahan korosi, dan bersifat sebagai adsorben. Proses anodisasi berlangsung menurut reaksi^[16]:



2.5 Karakterisasi Produk

2.5.1 Spektra UV-Vis

Spektra UV-Vis lapisan film ZnS ditentukan dari hasil analisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis reflektans. Spektrofotometer UV-Vis reflektans digunakan karena substrat dalam penelitian tidak tembus cahaya, sehingga cahaya yang diserap oleh lapisan film ZnS tidak dapat diteruskan dan harus direfleksikan agar absorbansi sampel dapat terbaca. Dari data hasil analisis yaitu berupa absorbansi (A) dan panjang gelombang (λ), dapat digambarkan pola spektral lapisan film ZnS yang merupakan kurva absorbansi versus panjang gelombang. Dari pola spektral tersebut, dapat ditentukan karakter spektral lapisan film ZnS yang mengendap pada permukaan plat aluminium pada berbagai variasi konsentrasi tiosulfat sebagai sumber ion sulfida. Karakter spektral dinyatakan dalam parameter titik belok absorbansi λ_g , energi gap E_g , dan sensitivitas absorbansi terhadap perubahan panjang gelombang $\Delta A/\Delta \lambda$.

Menurut Ibanez dkk^[2], nilai λ_g (panjang gelombang terukur) spektra UV-Vis ditentukan pada suatu titik saat 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 $\Delta A/\Delta \lambda$ sebagai suatu diagram energi, maka λ_g merupakan batas energi terendah yang dibutuhkan oleh lapisan film ZnS agar dapat bekerja sebagai fotokatalis atau semikonduktor fotokonduktif.

Dari harga λ_g , besarnya energi gap (E_g) dapat ditentukan. Energi gap merupakan energi yang memisahkan antara pita valensi dan pita konduksi^[2,4]. Pita valensi merupakan pita yang orbitalnya ditempati oleh elektron, sedangkan pita yang orbitalnya tidak ditempati oleh elektron disebut dengan pita konduksi^[2]. Material isolator mempunyai harga E_g yang sangat besar, sehingga kemungkinan elektron untuk berpindah dari pita valensi ke pita konduksi sangat kecil, sedangkan untuk material semikonduktor mempunyai harga E_g yang 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:

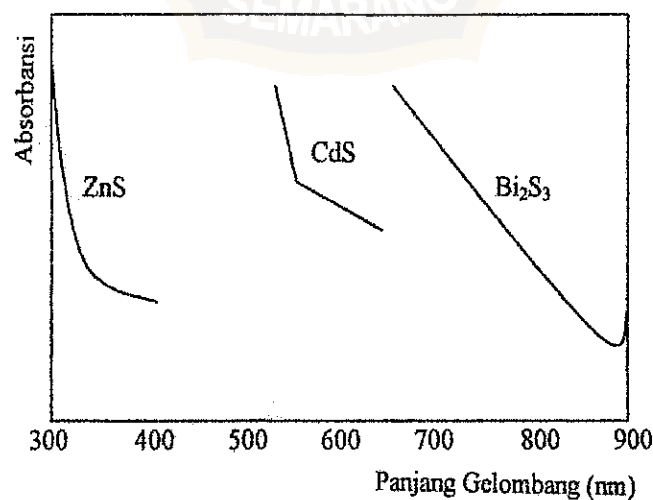
$$E_g = hv_g = hc/\lambda_g = (6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}) (2,998 \times 10^{17} \text{ nm s}^{-1}) \\ (1\text{eV}/1,602 \times 10^{-19} \text{ J})/\lambda_g = (1240/\lambda_g) \text{ eV} \quad (11)$$

dimana λ_g adalah panjang gelombang dalam nm.

Sensitivitas absorbansi terhadap perubahan panjang gelombang $\Delta A/\Delta \lambda$ menyatakan kemampuan lapisan film menerima cahaya dari luar. Sensitivitas absorbansi terhadap perubahan panjang gelombang ditentukan dari selisih antara absorbansi dan panjang gelombang pada rentang λ saat absorbansi turun tajam.

Ibanez dkk^[4] melaporkan bahwa endapan berbentuk lapisan film ZnS pada permukaan gelas memberikan respon spektral yang khas pada panjang gelombang 310 – 335 nm dengan titik belok cukup tajam pada λ_g 331 nm yang berpadanan dengan energi gap E_g setinggi 3,7 eV. Dari panjang gelombang 310 – 330 nm, absorbansi turun tajam dengan sensitivitas absorbansi terhadap perubahan panjang gelombang $\Delta A/\Delta \lambda$ relatif sangat tinggi dan mulai pada 331 nm kecenderungan absorbansi tiba-tiba berubah menjadi landai hingga 425 nm.

Melalui penelitian ini, diharapkan dapat diperoleh lapisan film ZnS yang mirip dengan hasil penelitian yang dikemukakan oleh Ibanez dkk^[4]. Hasil penelitian tersebut mempunyai pola spektral dan karakter spektral seperti yang disajikan dalam Gambar 1 dan Tabel 1.



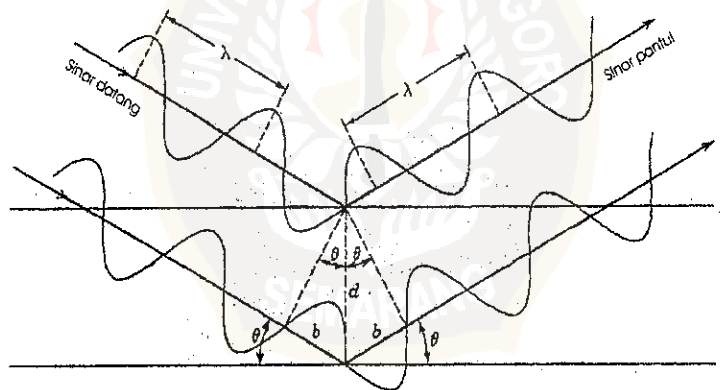
Gambar 1. Pola spektral menurut Ibanez

Tabel 1. Hasil penelitian Ibanez

Semikonduktor	λ_g (nm)	$E_{g \text{ lit}}$ (eV)	Warna
ZnS	331	3,40	Putih
CdS	542	2,42	Kuning
Bi_2S_3	870	1,47	Abu-abu kehitaman

2.5.2 Difraktogram Sinar-X

Difraksi Sinar-X dapat digunakan untuk mengidentifikasi mineral dan logam, antara lain meliputi bentuk padatan (kristal tunggal atau polikristalin), struktur kristal, cacat kristal, dan ukuran partikel^[17]. Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik yang mempunyai panjang gelombang sekitar 0,01 – 1 nm yang dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron energi tinggi^[18,19].



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^[18,20].

Kadaan tersebut didefinisikan dengan Persamaan Bragg sebagai berikut^[20]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

dengan n adalah 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 yang dihasilkan oleh puncak difraksi akan menghasilkan difraktogram yang khas dari setiap bentuk yang ada dalam sampel^[20].

Identifikasi sampel yang belum diketahui dapat dilakukan dengan membandingkan difraktogram hasil analisis dengan difraktogram referensi dalam database yang ditetapkan oleh *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS)^[20,21]. Melalui penelitian ini, diharapkan dapat diperoleh difraktogram dengan puncak-puncak pada harga d (Å) yang hampir mirip dengan referensi, sehingga dapat dibuktikan kebenaran dari senyawa yang diperoleh.