

Tri Arini

Peneliti Pertama
Pusat Riset Metalurgi
Badan Riset dan Inovasi Nasional
Email:
arinitri82@gmail.com

Latifa Hanum Lalasari

Peneliti Madya
Pusat Riset Metalurgi
Badan Riset dan Inovasi Nasional
ifa_sari@yahoo.com

Iwan Setiawan

Peneliti Muda
Pusat Riset Metalurgi
Badan Riset dan Inovasi Nasional
Iwan028@gmail.com

Lia Andriyah

Peneliti Muda
Pusat Riset Metalurgi
Badan Riset dan Inovasi Nasional
liasubandrio@gmail.com

Nadia Chrisayu Natasha

Peneliti Pertama
Pusat Riset Metalurgi
Badan Riset dan Inovasi Nasional
nadia_natasha90@yahoo.com

Fariza Eka Yunita

Peneliti Pertama
Pusat Riset Metalurgi
Badan Riset dan Inovasi Nasional
fariza.ekayunita@yahoo.co.id

Ariyo Suharyanto

Peneliti Muda
Pusat Riset Metalurgi
Badan Riset dan Inovasi Nasional
ariyo_geo@yahoo.com

STRUKTUR KRISTAL DAN MORFOLOGI PERMUKAAN – SINTESIS SnO_2 MENGGUNAKAN METODE SOL-GEL

SnO₂ oxide powder was synthesized using the sol–gel method. SnO₂ oxide powder was produced using a solution of tin(IV) chloride (SnCl₄) and 25% ammonia (NH₄(OH)) by annealing the final product for 4 hours at 900 °C. The pH variation was carried out at pH 7 and 9. XRD analysis showed that the structure of SnO₂ formed was polycrystalline with a tetragonal crystal structure with crystal planes (110), (101); (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202), (321), (400), (222), (330) wherein the crystal plane (110) has the predominant structure. The crystal size using the Scherrer formula, varied from 56,204 and 54,936 nm for pH values 7 and 9. The size using HSP analysis, in the (110) plane the values obtained were 561,594 and 543,901Å for pH 7 and 9. The crystal size decreased with increasing pH. Surface morphology was carried out by SEM analysis, obtained grain sizes of 71.5 and 62.32 nm at pH 7 and 9, respectively. The variation in pH mostly affected the size, shape, and morphology of SnO₂.

Keywords : Mapping, Morphology, pH, Polikristalin, Sol–Gel, SnO₂, Tetragonal

1. PENDAHULUAN

Saat ini bidang oksida logam telah banyak menarik minat para peneliti dan komunitas ilmiah ilmu material karena keunikan sifat dan keunggulannya [1]. Di antara berbagai oksida logam, SnO₂ adalah dipilih sebagai kandidat yang paling cocok untuk aplikasi yang luas di banyak industri, karena sifatnya yang stabil terhadap korosi, murah dan tidak beracun serta sifat dan karakteristiknya yang ramah lingkungan [2]. Selain itu, karena sifat listrik, optik dan katalitiknya yang unik, timah dioksida (SnO₂) banyak dijadikan bahan untuk aplikasi yang potensial diberbagai bidang [3] seperti *dye sensitized solar cells* [4], gas sensor [5], fotokatalis [6 - 7], *baterai lithium ion storage* [8], *transparent conductive oxides* [9], perangkat optoelektronik [10], dan lainnya. Namun, untuk aplikasi seperti itu, sifat kimia dan fisik dari SnO₂ sangat tergantung pada ukuran, morfologi, luas permukaan spesifik, doping dan terkadang sangat bergantung pada metode dan kondisi sintesis selama pemrosesan. Banyak metode yang dilakukan dalam proses sintesis SnO₂ seperti sol–gel [11], hidrotermal [12], kopresipitasi [13], dan lainnya. Di antara berbagai metode diatas, proses sol–gel menawarkan beberapa keuntungan dibandingkan metode lain, tingkat stabilitas termal yang baik, stabilitas mekanik yang tinggi, daya tahan pelarut yang baik [14], temperatur proses lebih rendah, homogenitas lebih baik, stoikiometri terkontrol, dan fleksibilitas pembentukan film tipis atau nanopartikel [15].

Pertumbuhan SnO₂ dipengaruhi oleh kondisi eksternal seperti reaksi temperatur, konsentrasi reaksi serta pH larutan [16]. Berbagai literatur menunjukkan bahwa pengaruh pH merupakan faktor penting untuk menentukan morfologi SnO₂. PH larutan tampaknya menjadi parameter penting untuk pembentukan fase, ukuran partikel dan morfologi struktur selama metode larutan. Variasi pH mempengaruhi perilaku

kondensasi dan hidrolisis larutan selama gel terbentuk, dan karenanya mempengaruhi morfologi [17]. Subramaniam, dkk [18] mempelajari tentang pengaruh pH (6, 8, 20 dan 12) dan temperatur *annealing* (200, 400, 600, 800 °C) terhadap sifat-sifat nanopartikel timah oksida menggunakan metode sol-gel dengan prekursor *tin (II) chloride* ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Kumari, dkk [19] meneliti tentang pengaruh pH pada proses sintesis nanopartikel SnO_2 dengan metode kopresipitasi kimia. Periatthai dkk [20] melakukan penelitian mengenai pengaruh pH pada sifat listrik dan mekanisme konduksi nanopartikel SnO_2 . Demikian juga, Sukriti dkk [16] mempelajari pengaruh pH pada sifat struktural, optik dan elektrik struktur nano SnO_2 dengan menggunakan metode kopresipitasi pada nilai pH 3, 7 dan 11.

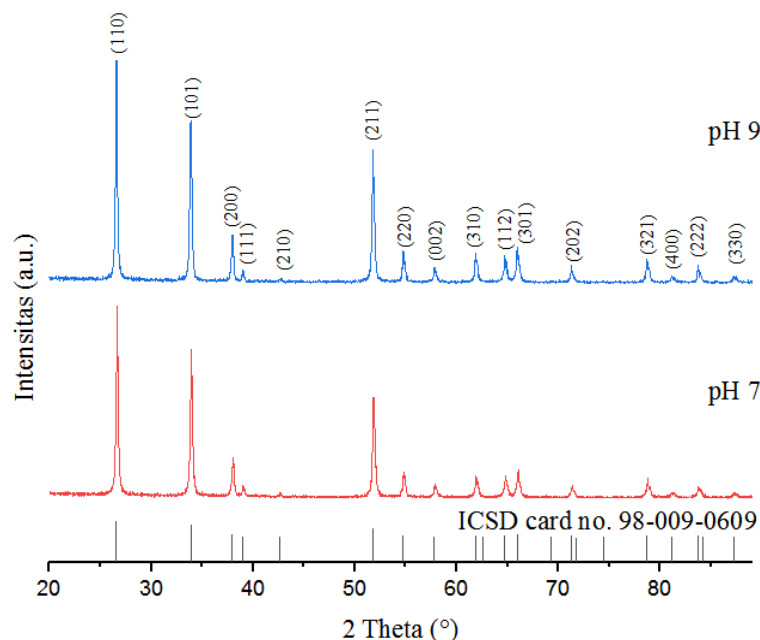
Beberapa literatur diatas menunjukkan bahwa proses sol-gel memiliki beberapa keuntungan dibandingkan metode lain dimana temperatur proses lebih rendah, homogenitas lebih baik serta daya tahan pelarut yang baik, sehingga pada penelitian ini kami melakukan sintesis serbuk SnO_2 dengan metode sol-gel dan melakukan variasi pH larutan (pH 7 dan 9) dimana pH larutan tampaknya menjadi parameter penting untuk pembentukan fase, ukuran partikel dan morfologi struktur selama metode larutan, sehingga dengan melakukan variasi pH ini diharapkan akan dapat mengetahui efek dari variasi perbedaan pH dengan mempelajari pengaruh pH pada struktur dan morfologi secara rinci.

2. METODE DAN BAHAN

Bahan yang digunakan adalah *tin(IV) chloride* (SnCl_4) (*Merck*[®]) dan *ammonia solution 25%* ($\text{NH}_4(\text{OH})$) (*Merck*[®]). Pembuatan larutan dilakukan diawali dengan 25 gram *tin(IV) chloride* (SnCl_4) dengan *ammonia solution 25%* ($\text{NH}_4(\text{OH})$) setetes demi setetes hingga campuran mencapai pH 7 dan 9. Selanjutnya dilakukan pengeringan sampel selama 4 jam pada temperatur 110 °C. Padatan kering yang dihasilkan di *annealing* dengan temperatur 900°C selama 4 jam. Produk yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi menggunakan *x-ray diffraction (XRD)* (SMARTLAB-RIGAKU) dan morfologi permukaan dikarakterisasi menggunakan *scanning electron microscope - energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS)* (JEOL-JSM 6390A).

3. HASIL DAN DISKUSI

Struktur kristal serbuk oksida SnO_2 diamati dengan analisis *x-ray diffraction (XRD)*. Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-X struktur kristal SnO_2 dengan variasi pH 7 dan 9. Pengamatan pada pola XRD yang dihasilkan menunjukkan beberapa puncak kuat, diantaranya bidang kristal (110), (101); (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202), (321), (400), (222), (330) mengindikasikan terbentuknya struktur kristal tetragonal dari senyawa SnO_2 dan menunjukkan polikristalin [21].



Gambar 1: Pola difraksi XRD oksida SnO_2

Puncak difraksi sudah sesuai dengan pola difraksi standar SnO_2 (Gambar 1.a) yang menunjukkan bahwa serbuk SnO_2 yang diperoleh memiliki struktur tetragonal dengan konstanta kisi $a=b= 4,738 \text{ \AA}$ dan $c=3,187 \text{ \AA}$

dengan *space group* P42/mnm yang diindex pada standar ICSD card no. 98-009-0609.

Ukuran partikel kristal dapat diketahui berdasarkan intensitas maksimum difraksi X-ray dengan persamaan Debye-Scherrer[22] :

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \tag{1}$$

Dimana D adalah ukuran kristalit; k adalah konstanta proporsionalitas (0,9) ; λ adalah panjang gelombang dari difraksi X-ray yang digunakan; β adalah lebar keseluruhan dari puncak difraksi maksimum (*full width at half maximum*, FWHM); dan θ adalah sudut Bragg yang terbaca oleh mesin XRD.

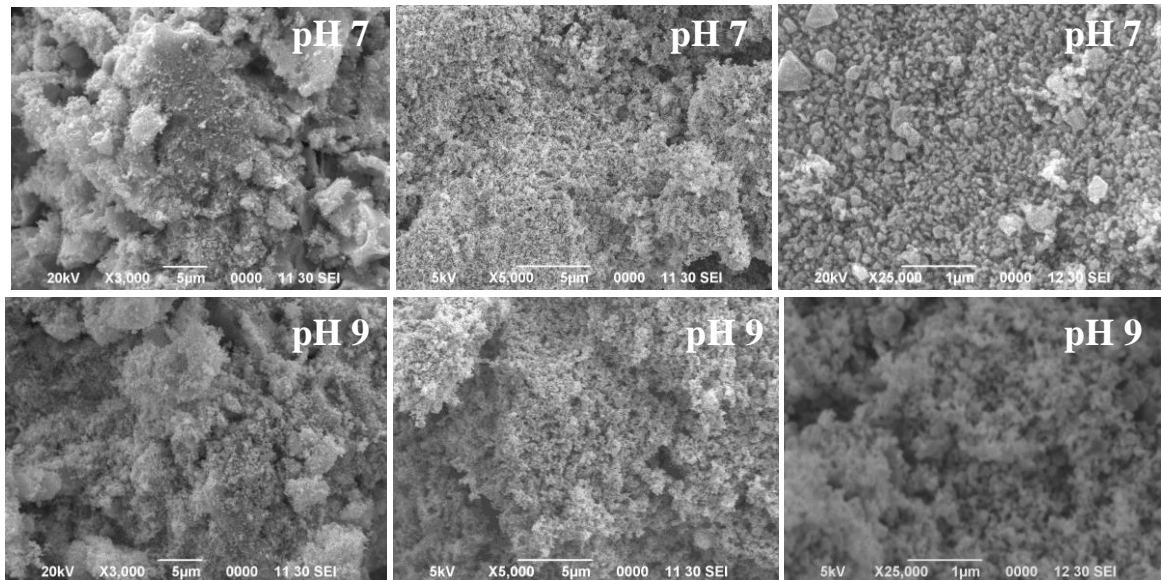
Tabel 1: Tabel karakterisasi XRD oksida SnO₂

SAMPEL	HKL	2 THETA (°)	FWHM	D (Å)
pH 7	110	26,6278	0,1927	561,594
	101	33,9176	0,1939	468,791
	200	37,9915	0,1950	597,006
	111	39,0194	0,1953	256,660
	210	42,6756	0,1967	308,957
	211	51,8109	0,2016	371,962
	220	54,7923	0,2037	334,315
	002	57,8669	0,2061	328,322
	310	61,9143	0,2098	395,487
	112	64,7770	0,2127	368,863
	301	65,9985	0,2140	345,648
	202	71,3122	0,2204	528,978
	321	78,7372	0,2314	439,343
	400	81,1636	0,2356	363,486
	222	83,7436	0,2404	309,313
330	87,2541	0,2475	289,796	
pH 9	110	26,557	0,191	543,901
	101	33,855	0,212	634,045
	200	37,935	0,193	573,856
	111	38,972	0,21	-1275,9
	210	42,62	0,35	-1296,2
	211	51,758	0,174	497,177
	220	54,733	0,18	470,147
	002	57,823	0,24	333,583
	310	61,865	0,20	426,084
	112	64,712	0,23	364,611
	301	65,945	0,22	393,271
	202	71,255	0,23	386,192
	321	78,689	0,214	547,344
	400	81,131	0,24	515,478
	222	83,709	0,24	1061,90
330	87,222	0,25	-1390,8	

Berdasarkan Gambar 1, bidang kristal (110) memiliki struktur paling dominan dibandingkan dengan bidang kristal lainnya. Efek pelebaran (*boardening*) pada bidang kristal (110), ukuran partikel kristal dapat diketahui dengan persamaan Scherrer [22] yaitu 56,204 dan 54,936 nm untuk pH 7 dan 9. Dapat dilihat bahwa ukuran kristal yang dihitung dengan persamaan Scherrer menurun seiring dengan adanya peningkatan pH [23].

Nilai yang hampir sama didapatkan pada pengukuran menggunakan analisis HSP, ukuran kristal yang

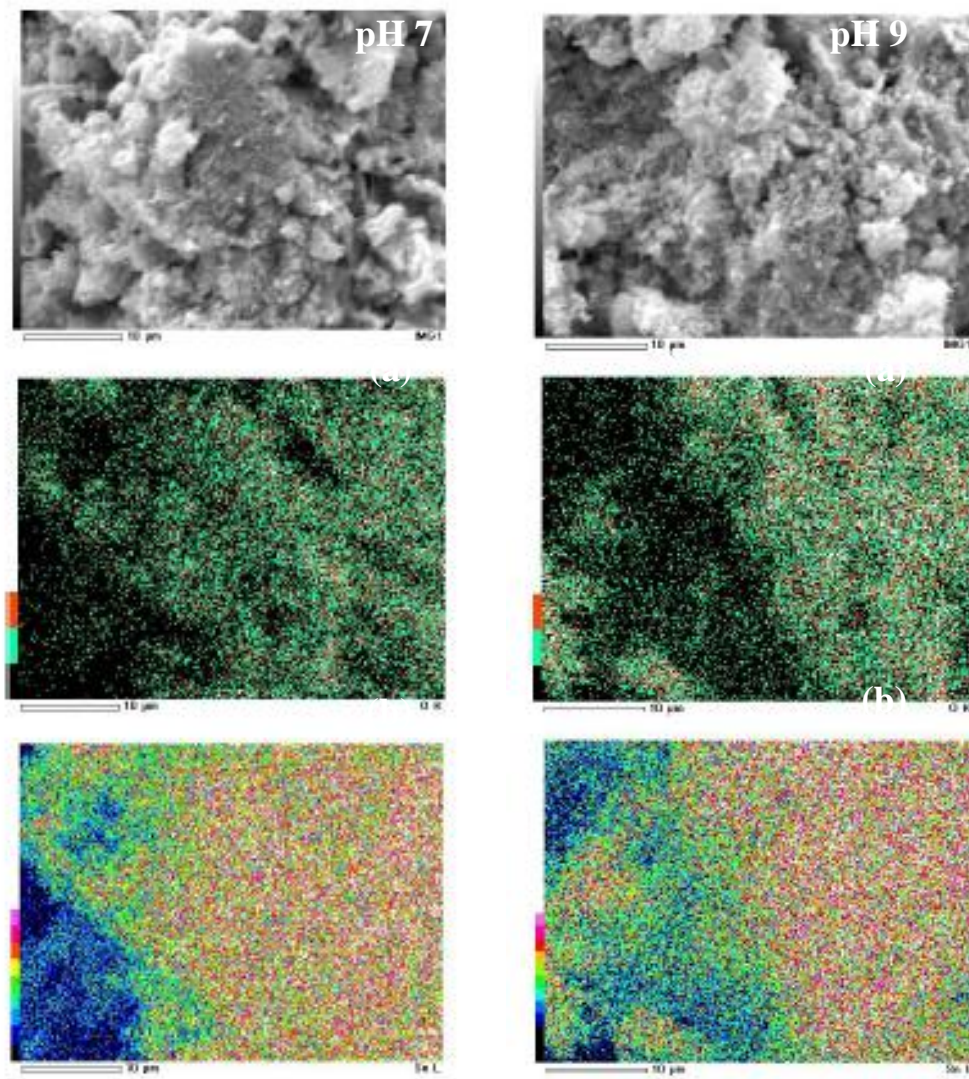
didapatkan pada bidang kristal (110) yaitu 561,594 dan 543,901Å untuk pH 7 dan 9 (Tabel 1). Penurunan ukuran partikel disebabkan oleh peningkatan laju nukleasi dengan meningkatnya pH campuran [19]. Dari hasil perhitungan dan pengukuran diatas, dapat dilihat bahwa variabel pH memiliki pengaruh pada ukuran dan kristalinitas struktur SnO₂. Ratchaga,dkk [24] melaporkan bahwa ukuran partikel mengecil ketika pH larutan meningkat. Demikian juga dengan penelitian Sukriti, dkk [16] yang menyimpulkan bahwa ukuran kristal berbanding terbalik dengan nilai pH untuk struktur nano SnO₂.



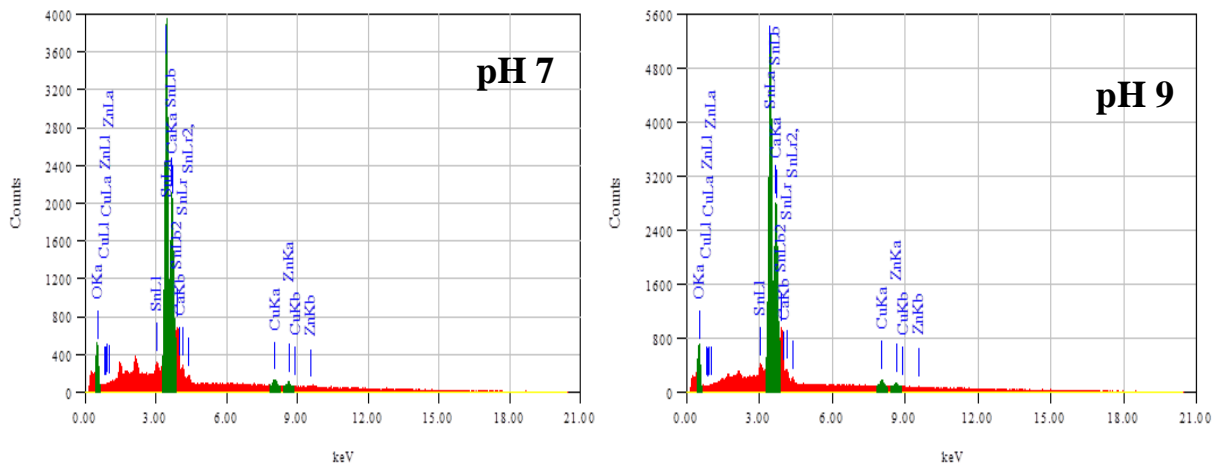
Gambar 2: Analisis morfologi *scanning electron microscope (SEM)* oksida SnO₂ variasi pH

Morfologi struktur SnO₂ dikarakterisasi menggunakan *scanning electron microscope - energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS)*. Gambar 2 menunjukkan gambar SEM struktur SnO₂ yang disintesis pada pH yang berbeda-beda dengan perbesaran 3.000x, 5.000x dan 25.000x. Dari Gambar 2 terlihat morfologi struktur SnO₂ dengan pH 7 dan 9 dimana pada pH 7 nampak struktur SnO₂ yang terbentuk terlihat halus. Tetapi dengan pH yang semakin meningkat, ukurannya cenderung berubah. Distribusi dan ukuran butir bergantung pada tingkat relatif nukleasi dan pertumbuhan proses, serta tingkat aglomerasi [23]. Berbagai bentuk partikel yang diaglomerasi diamati pada pH 7 dan 9. Ketika pH meningkat menjadi pH 9, partikel hampir berbentuk bola dan lebih halus bila dibandingkan dengan morfologi struktur SnO₂ pada pH 7.

Dengan menggunakan *software imageJ*, akan didapatkan ukuran butir 71,5 dan 62,32 nm pada masing-masing pH 7 dan 9. Hal ini dapat disimpulkan bahwa variasi pH sebagian besar mempengaruhi ukuran, bentuk, dan morfologi SnO₂ [24]. Variasi pH ini juga dapat mencegah aglomerasi antar partikel dan juga berpengaruh terhadap perubahan bentuk [23]. Gambar 3 menunjukkan pemetaan unsur Sn dan O. Dari Gambar 3 terlihat adanya distribusi yang homogen pada unsur Sn dan O.



Gambar 3: Mapping pemetaan unsur SnO₂ (a) unsur O dan (b) unsur Sn



Gambar 4: Spektrum *energy dispersive spectroscopy* (EDS) oksida SnO₂ dengan variasi pH

Tabel 2: Komposisi kimia SnO₂ setelah proses pengolahan variasi pH menggunakan analisis EDS

UNSUR	PERSEN ATOM (%)	
	PH 7	PH 9
O	53,06	53,68
Ca	2,44	1,66
Cu	3,63	2,69
Zn	2,24	2,07
Sn	38,63	39,9

Analisis EDS dilakukan di lokasi sampel yang sama menunjukkan bahwa kandungan unsur yang dominan adalah timah (Sn) dan oksigen yang mengkonfirmasi adanya keberadaan timah dan oksigen pada serbuk oksida SnO₂ yang dihasilkan. Unsur-unsur pengotor yang terdeteksi terutama Ca, Cu dan Zn. Hasil analisis EDS yang menunjukkan persentase unsur Sn dan O serta unsur-unsur pengotor didalamnya disajikan pada Tabel 2.

4. KESIMPULAN

Struktur timah dioksida (SnO₂) telah disintesis dengan teknik sol-gel dengan memvariasikan pH larutan dengan suhu annealing tetap 900 °C. Hasil XRD memperlihatkan bahwa variasi pH memiliki efek pada struktur SnO₂. Analisis XRD mengungkapkan bahwa struktur sampel yang disintesis memiliki kristal tetragonal dan polikristalin dimana bidang kristal (110) memiliki struktur yang paling dominan dimana dengan peningkatan pH, fase yang terbentuk akan semakin kristalit. Terjadi penurunan ukuran kristal seiring meningkatnya pH dimana ukuran partikel kristal dengan persamaan Scherrer didapatkan nilai 56,204 dan 54,936 nm untuk pH 7 dan 9. Studi SEM mengungkapkan bahwa partikel berbentuk hampir bulat ditemukan pada pH 9. Dengan menggunakan software imageJ, akan didapatkan ukuran butir 71,5 dan 62,32 nm pada masing-masing pH 7 dan 9.

5. PERNYATAAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih atas bantuan pendanaan dari Penelitian Tematik Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI dan bantuan pengujian SEM-EDS di Pusat Riset Metalurgi.

6. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Z. CHEN, PAN, D., LI, Z., JIAO, Z., WU, M., SHEK, C.-H., WU, C.M.L., LAI, J.K.L., “Recent advances in tin dioxide materials: Some developments in thin films, nanowires, and nanorods”, *Chemical Reviews*, v. 114, n. 15, pp. 7442–7486, Jun. 2014.
- [2] LI, J., ZHAO, Y., WANG, N., GUAN, L., “A high performance carrier for SnO₂ nanoparticles used in lithium ion battery,” *Chemical Communication*, v. 47, n. 18, pp. 5238–5240, Mar. 2011.
- [3] MOUNKACHI, O., SALMANI, E., LAKHAL, M., EZ-ZAHRAOUI, H., HAMEDOUN, M., BENAÏSSA, M., KARA, A., ENNAOUI, A., “Band-gap engineering of SnO₂,” *Solar Energy Material Solar Cells*, v. 148, pp. 34–38, Apr. 2016.
- [4] SUHAIMI, S., SHAHIMIN, M. M., ALAHMED, Z. A., CHYSKÝ, J., RESHAK, A. H., “Materials for Enhanced Dye-sensitized Solar Cell Performance : Electrochemical Application,” *International Journal of Electrochemical Science*, v. 10, pp. 2859–2871, 2015.
- [5] HERMIDA, I. D. P., WIRANTO, G., HISKIA, NOPRIYANTI, R., “Fabrication of SnO₂ based CO gas sensor device using thick film technology,” *Journal of Physics Conference Series*, v. 776, n. 1, 2016.
- [6] KIM, S. P., CHOI, M. Y., CHOI, H. C., “Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation,” *Material Research Bulletin*, v. 74, pp. 85–89, 2016.
- [7] SUTHAKARAN, S., DHANAPANDIAN, S., KRISHNAKUMAR, N., PONPANDIAN, N., “Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanoparticles and its photocatalytic degradation of methyl violet and electrochemical performance,” *Material Research Express*, v. 6, n. 8, June. 2019.
- [8] FARAMARZI, M.S., ABNAVI, A., GHASEMI, S., SANAAE, Z., “Nanoribbons of SnO₂ as a High

- Performance Li-ion Battery Anode Material,” *Material Research Express*, 2018.
- [9] AFRE, R. A., SHARMA, N., SHARON, M., “Transparent conducting oxide films for various applications: A review,” *Reviews of Advances Material Science*, v. 53, n. 1, pp. 79–89, 2018.
- [10] PARGOLETTI, E., HOSSAIN, E.H., DI BERNARDO, I., CHEN, H., TRAN-PHU, T., CHIARELLO, G. L., LIPTON-DUFFIN, J., PIFFERI, V., TRICOLI, A., CAPPELLETTI, G., “Engineering of SnO₂-Graphene Oxide Nanoheterojunctions for Selective Room-Temperature Chemical Sensing and Optoelectronic Devices,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 12, n. 35, pp. 39549–39560, July. 2020.
- [11] ADJIMI, A., ZEGGAR, M. L., ATTAF, N., AIDA, M. S., “Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films Deposition by Sol-Gel Technique,” *Journal of Crystal Process Technology*, v. 8, n. 4, pp. 89–106, 2018.
- [12] AKHIR, M. A. M., REZAN, S. A., MOHAMED, K., ARAFAT, M. M., HASEEB, A. S. M. A., LEE, H. L., “Synthesis of SnO₂ nanoparticles via hydrothermal method and their gas sensing applications for ethylene detection,” *Materials Today Proceedings*, v. 17, pp. 810–819, 2019.
- [13] NADAF, L.I., VENKATESH, K.S., “Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles via the Co-precipitation method,” *IOSR Journal of Applied Chemistry*, v. 9, n. 1, pp. 01–04, 2016.
- [14] FERNANDEZ, B. R., “Sintesis Nanopartikel SiO₂ menggunakan Metoda Sol-Gel dan Aplikasinya terhadap Aktifitas Sitosik Sel,” Universitas Andalas, 2011.
- [15] ZHANG, G., LIU, M., “Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol,” *Journal of Materials Science*, v. 34, n. 13, pp. 3213–3219, 1999.
- [16] SUKRITI, CHAND, P., “Effect of pH values on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ nanostructures,” *Optik (Stuttg.)*, v. 181, pp. 768–778, Oct. 2019.
- [17] CHAND, P., GAUR, A. KUMAR, A., “Structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized at different pH values,” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 539, pp. 174–178, May. 2012.
- [18] SUBRAMANIAM, M. P., ARUNACHALAM, G., KANDASAMY, R., VELUSWAMY, P., HIROYA, I., “Effect of pH and annealing temperature on the properties of tin oxide nanoparticles prepared by sol-gel method,” *Journal of Materials Science Material Electron.*, v. 29, n. 1, pp. 658–666, Oct. 2018.
- [19] LAKSHMI, V. K. P., HARISH, G., SREEDHARA, R. P., “Photoluminescence studies of SnO₂ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method : Effect of pH,” *International Journal of Advanced Research and Development*, v. 1, n. 11, pp. 18–21, 2016.
- [20] PERIATHAI, R. S., ABARNA, S., HIRANKUMAR, G., JEYAKUMARAN, N., PRITHIVIKUMARAN, N., “Effect of pH on the electrical properties and conducting mechanism of SnO₂ nanoparticles,” *Physics B Condensed Matter*, v. 509, pp. 62–69, Jan. 2017.
- [21] KAHATTHA, C., NOONURUK, R., PECHARAPA, W., “Influence of annealing temperature on optical properties of fluoride doped tin oxide films grown by the sol-gel spin-coating method,” *Integrated Ferroelectrics*, v. 175, n. 1, pp. 138–145, Mar. 2016.
- [22] LEE, S. M., JOO, Y. H., KIM, C.I., “Influences of film thickness and annealing temperature on properties of sol-gel derived ZnO-SnO₂ nanocomposite thin film,” *Applied Surface Science*, vol. 320, pp. 494–501, Sep. 2014.
- [23] HABTE, A. G., HONE, F. G., DEJENE, F. B., “Effect of solution pH on structural, optical and morphological properties of SnO₂ nanoparticles,” *Phys. B Condensed Matter*, v. 580, Oct. 2020.
- [24] RATCHAGAR, V., JAGANNATHAN, K., “Effect of pH on magnetic, thermal and dielectric properties of SnO₂nanomaterials,” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 689, pp. 1088–1095, Aug. 2016.