

**PENGARUH KALSINASI PADA SINTESIS NANOPARTIKEL PbS
MENGUNAKAN AMILUM SEBAGAI AGEN PENGOMPLEKS**

**THE EFFECT OF CALCINATION FROM SYNTHESIS PbS
NANOPARTICLES USING STARCH AS COMPLEXING AGENT**

Mukhamad Muhaimin, Cahyorini Kusumawardani

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

irienuny@yahoo.co.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh kalsinasi terhadap struktur kristal dan karakter elektronik material PbS hasil sintesis menggunakan amilum sebagai agen pengompleks. Material PbS hasil sintesis diberi perlakuan kalsinasi dengan variasi temperatur.

Sintesis PbS dilakukan dengan metode sol-gel menggunakan $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sebagai prekursor Pb dan $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sebagai prekursor S. Proses sol-gel dilakukan dengan mengaduk 0,1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan 2 gram amilum selama 7,5 jam, kemudian menambahkan 0,2 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ dan mengaduk selama 7,5 jam untuk menghasilkan endapan PbS berwarna hitam. Endapan disaring kemudian dipanaskan pada temperatur 100°C selama 4 jam. Setelah dipanaskan dilakukan kalsinasi pada variasi temperatur 150°C , 200°C , 300°C dan 400°C . Material PbS yang telah diberi perlakuan kalsinasi dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), UV-Vis, spektroskopi IR dan SEM-EDX.

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa struktur PbS adalah kubik. Kenaikan suhu kalsinasi menyebabkan penurunan nilai parameter kisi dan ukuran kristal. Semakin tinggi suhu kalsinasi menyebabkan energi celah pita semakin kecil.

Kata kunci : Senyawa PbS, amilum, XRD, UV-Vis, spektroskopi IR, SEM-EDX

Abstract

This research aims to determine the effect of calcination on the crystal structure and electronic character of PbS compound synthesized using starch as a complexing agent.

Synthesis of PbS was conducted by sol-gel method using $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ as precursor Pb and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ as a precursor S. Sol-gel process was carried out by stirring 0.1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and 2 grams of starch for 7.5 hours, then added by 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ and stirred for 7.5 hours to produce a black precipitate PbS. The

precipitate was filtered and then dried in an oven at 100 ° C for 4 hours. PbS synthesized compound was calcinated at 150 ° C, 200 ° C, 300 ° C and 400 ° C. The products were characterized using X-Ray Diffraction, UV-Vis, IR spectroscopy and SEM-EDX.

These results indicate that the PbS structure is cubic. Increasing of the calcination temperature cause a decrease in the crystal size and lattice parameter of PbS compound. Energy band gap decreased along with the increasing temperature of calcination.

Key word : PbS, starch, XRD, UV-Vis, IR, SEM-EDX.

PENDAHULUAN

Timbal sulfida merupakan semikonduktor paduan golongan IV-VI dengan energi celah pita 0.41 eV. PbS mempunyai nilai konstanta dielektrik yang tinggi dan massa efektif pembawa muatan yang kecil. PbS mempunyai radius eksiton Bohr besar (18 nm) pada ukuran kuantum, bahkan pada ukuran partikel yang relatif besar juga telah diamati. Dengan memvariasi ukuran dan bentuk nanopartikel PbS energi celah pita PbS dapat disesuaikan dari 0,3 eV sampai 5,2 eV. Nanokomposit berbasis PbS telah mendapat perhatian besar bersamaan dengan nanokomposit yang lain seperti basis Au, Ag, PbTe, PbSe, ZnS, CdS dan lain-lain [1].

Senyawa PbS telah banyak disintesis dan diteliti dengan berbagai

macam metode diantaranya, *chemical bath deposition* [2], solvothermal [3], teknik pengendapan [4], dan sol-gel [5]. Pengembangan metode sintesis PbS terus dilakukan dikalangan peneliti, salah satunya dengan menambahkan surfaktan. Vatrika [6] telah berhasil mensintesis senyawa PbS dengan menggunakan surfaktan amilum sebagai agen pengompleks. Hasil yang didapat menunjukkan bahwa amilum dapat menutup pori pada material PbS sehingga tidak terjadi aglomerasi partikel, sehingga ukuran kital yang didapat lebih kecil yaitu 5,2 nm. Selain itu, penambahan amilum juga menyebabkan peningkatan energi celah pita material PbS.

Perlakuan kalsinasi dapat mempengaruhi sifat material nanopartikel, salah satunya dapat

memperkecil ukuran kristal ZnO dari 24 nm - 17 nm pada batas suhu kalsinasi 300 ° C. Selain itu, terjadi peningkatan energi celah pita disebabkan oleh peningkatan suhu kalsinasi [7].

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh kalsinasi pada sintesis nanopartikel PbS menggunakan amilum sebagai agen pengompleks.

METODE PENELITIAN

Alat

Peralatan gelas, stirrer, oven, penyaring kering, Mufle furnace, XRD (X-Ray Diffraction) Rigaku Multiplex, FTIR merk Shimadzu, UV-Visible 1700 Pharmaspec Spectrophotometer Specular Reflectance Attachment, SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy Electron Dispersive X-Ray Analyzer).

Bahan

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Merck, Amilum dari Alchemix, Aquades, Etanol p.a Merck, Kertas saring no 42 Whatmann.

Prosedur Kerja

Proses sintesis dilakukan dengan mengaduk

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M selama 30 menit kemudian menambahkan amilum sebanyak 2 gram kedalam larutan tersebut sambil dilakukan pengadukan selama 7,5 jam. Langkah berikutnya menambahkan tetes demi tetes $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0, 2 M dan dilakukan pengadukan selama 7,5 jam. Endapan hitam hasil sintesis disaring dan dikeringkan dengan oven pada temperatur 100 °C selama 4 jam.

Senyawa hasil sintesis tersebut kemudian di kalsinasikan selama 4 jam pada temperatur 150°C, 200°C, 300°C dan 400°C.

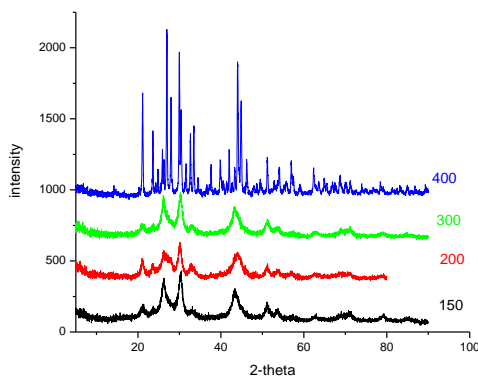
Material PbS yang telah dikalsinasi dikarakterisasi dengan menggunakan Difraksi sinar-X

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis X-Ray Diffraction

Material PbS yang telah dikalsinasi dikarakterisasi dengan menggunakan Difraksi sinar-X. Gambar 1. menunjukkan difraktogram dari material PbS yang telah dikalsinasi pada temperatur 150°C, 200°C, 300°C dan 400°C. Berdasarkan difraktogram terlihat adanya puncak-puncak yang khas dan dominan dengan besar nilai 2θ

berkisar 26° ; 30 dan 43° . Puncak puncak yang tajam dan dominan menunjukkan sifat material tersebut kristalin [6]. Puncak difraksi pada $2\theta = 26, 30, 43, 51$ sesuai dengan bidang kristal dari (111), (200), (220), (311) yang masing-masing merupakan bidang dari kristal kubik PbS (JCPDS no. 05-0592, $a = 5,936 \text{ \AA}$). Berdasarkan Gambar 1 terlihat puncak-puncak yang berbeda pada difaktogram PbS kalsinasi 400°C dengan nilai 2θ berkisar $29,939$; $30,347$; $32,639$. Puncak-puncak tersebut sesuai dengan bidang kristal (111), (020), (200) dari PbO (JCPDS no. 38-1477). Hal ini mengindikasikan bahwa material PbS pada suhu kalsinasi 400°C telah bereaksi dengan oksigen membentuk PbO.



Gambar 6. Difaktogram material PbS dengan variasi suhu kalsinasi 150°C , 200°C , 300°C dan 400°C .

Ukuran kristal material PbS dapat dihitung dengan menggunakan persamaan *Scherrer*, yakni :

$$d = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Berdasarkan persamaan *Scherrer* diperoleh ukuran kristal material PbS variasi kalsinasi yang disajikan pada Tabel 1 berikut :

Tabel 1. Ukuran kristal material PbS variasi kalsinasi

Sampel PbS variasi kalsinasi ($^\circ\text{C}$)	d (nm)
150	6,05
200	4,558
300	5,611

Sedangkan parameter kisi material PbS dapat dihitung dengan menggunakan persamaan Bragg :

$$2 d \sin \theta = \lambda$$

Untuk sistem kubik digunakan persamaan sebagai berikut,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \text{ dengan } a = \frac{\lambda}{2 \sqrt{A}}$$

Dari persamaan diatas di dapatkan nilai parameter kisi material PbS yang disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Perhitungan parameter kisi material PbS

Sampel	Parameter kisi (Å)
PbS 150 °C	5,9231
PbS 200 °C	5,8435
PbS 300 °C	5,9301

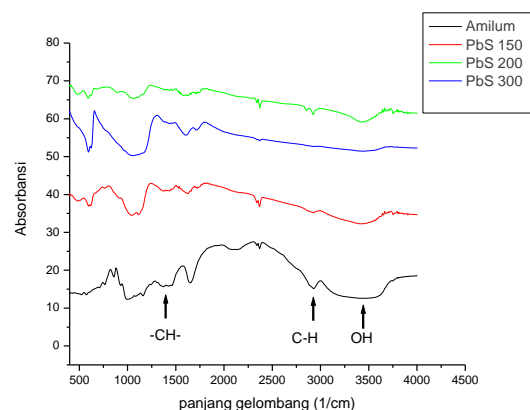
Sintesis senyawa PbS dengan prekursor dan metode yang sama juga pernah dilakukan oleh Vatrika [6]. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan material PbS tanpa diberi perlakuan kalsinasi memberikan nilai parameter kisi 5,887 Å dan ukuran kristal sebesar 5,237 nm.

Berdasarkan data di atas dapat disimpulkan kenaikan suhu kalsinasi dari 150°C sampai 200°C menyebabkan penurunan nilai parameter kisi dan ukuran kristal. Kemudian pada suhu kalsinasi 300 °C nilai parameter kisi dan ukuran kristal meningkat disebabkan material PbS mulai mengalami reaksi dengan oksigen pada temperatur tersebut.

Analisis spektroskopi IR

Pada penelitian ini, Analisis Spektroskopi IR digunakan untuk melihat pengaruh kalsinasi pada gugus-gugus fungsional amilum yang terdapat pada material PbS. Oleh karena itu, dilakukan analisis

perbandingan gugus-gugus fungsional amilum murni dengan gugus-gugus fungsional yang terdapat pada sampel PbS. Gambar 2 menunjukkan spektra IR amilum dan material PbS variasi kalsinasi. Berdasarkan Gambar 2. Dapat dilihat bahwa amilum dan material PbS masing –masing mempunyai empat gugus utama, diantaranya gugus OH (alkohol) pada daerah serapan 3400 cm^{-1} , gugus C-O pada daerah serapan 1150-1100 cm^{-1} , C-H (alifatik) pada daerah 2900 cm^{-1} dan gugus metilen (-CH₂-) pada daerah 1442-1373 cm^{-1} .



Gambar 2. Spektra IR amilum dan material PbS variasi kalsinasi

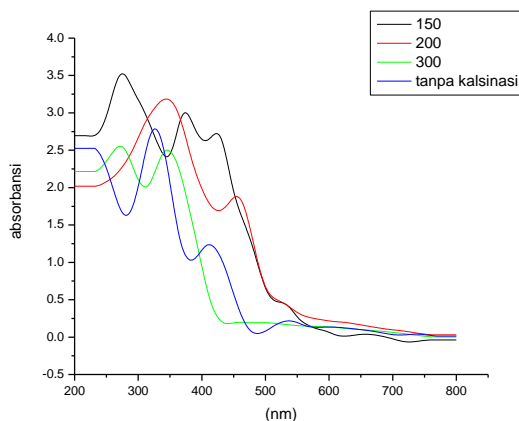
Dari spektrum diatas diketahui bahwa dalam material PbS terdapat gugus-gugus fungsional yang mirip dengan Amilum. Akan tetapi dari lebar pucak yang semakin

mengecil pada Gambar 2 dapat diketahui bahwa kadar amilum semakin berkurang seiring naiknya suhu kalsinasi.

Analisis spektroskopi UV-Vis

Analisis spektroskopi UV-Vis dilakukan untuk mempelajari karakter elektronik material PbS setelah di beri perlakuan kalsinasi. Data tersebut kemudian dibandingkan dengan karakter elektronik material PbS yang tidak diberi perlakuan kalsinasi [6].

Hasil karakterisasi UV-Vis material PbS disajikan pada Gambar 3. Kisaran radiasi untuk UV adalah 180-380 nm sedangkan untuk *Visibel* adalah 380-780 nm [9]. Berdasarkan Gambar 3 terlihat bahwa adanya perlakuan kalsinasi menunjukkan pergeseran absorpsi kearah sinar UV.



Gambar 3. Spektra UV-Vis material PbS variasi suhu kalsinasi

Tabel 3. Absorbansi material PbS variasi suhu kalsinasi

Sampel	λ (nm)	
	UV	Visible
PbS	326	412 , 537, 601 dan 738
PbS 150 C	275 dan 374	423, 657, dan 768
PbS 200 C	343	454
PbS 300 C	272 dan 346	460 dan 498

Untuk menghitung energi celah pita digunakan persamaan *Kubelka-Munk*, yaitu dengan cara mengekstrapolasikan daerah linier (*absorption edge*) pada plot kurva $(F(R'_{\infty})/hv)$ versus energi (eV). Energi celah pita material PbS disajikan dalam Tabel 4.

Tabel 4. Energi celah pita material PbS.

Sampel	Energi Celah Pita (eV)
PbS	3,73
PbS 150 °C	2,65
PbS 200 °C	2,12
PbS 300 °C	1,87

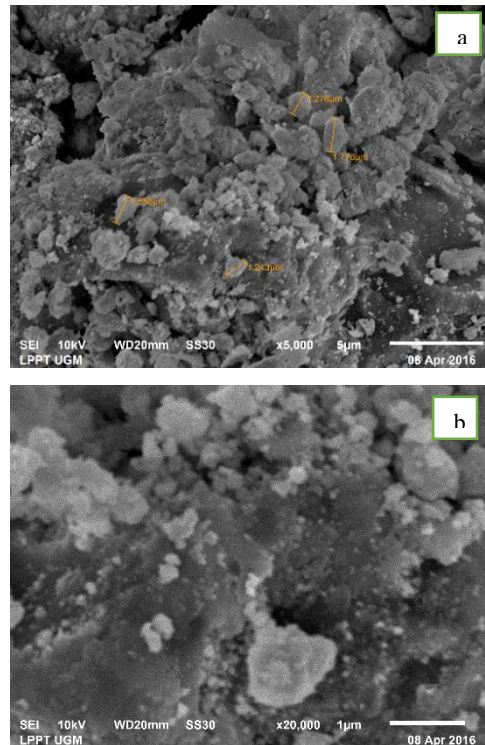
Dari data Tabel 4. Dapat diketahui bahwa energi celah pita material PbS menurun seiring dengan meningkatnya suhu kalsinasi. Hal ini disebabkan karena kadar amilum semakin berkurang dalam

material PbS bersamaan dengan meningkatnya suhu kalsinasi.

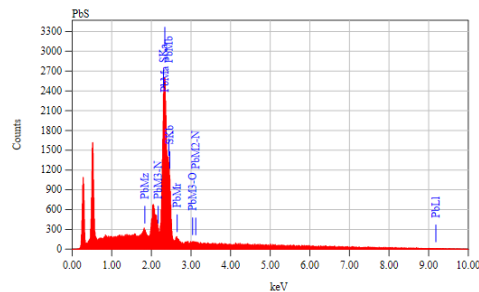
Scanning Electron Microscopy-Electron Dispersive X-Ray Analyser

Material PbS yang telah dikalsinasi pada temperatur 300°C dikarakterisasi menggunakan SEM-EDX untuk melihat morfologi permukaan dan komposisi senyawa tersebut. *Micrograph* dan spektra EDX material PbS masing-masing ditunjukkan pada Gambar 4 dan Gambar 5.

Berdasarkan Gambar 4 senyawa PbS memiliki morfologi tidak beraturan dan membentuk agregat dengan ukuran 1,243-1,776 μm . Spektra EDX (Gambar 5) menunjukkan keberadaan puncak timbal dan sulfur dengan keseluruhan komposisi elementar 87.80% (b/b) timbal dan 12.20 % (b/b) sulfur. komposisi tersebut setara dengan $\text{Pb:S} = 0.42 : 0.38$. Komposisi timbal yang lebih besar menunjukkan bahwa sebagian material PbS telah terjadi reaksi dengan oksigen membentuk PbO pada suhu kalsinasi 300 °C. Pada Gambar 5 juga terlihat adanya puncak selain timbal dan sulfur yang merupakan puncak dari oksigen.



Gambar 4. Hasil SEM material PbS (a) perbesaran 5000x (b) perbesaran 20.000x



Gambar 5. Spektra EDX material PbS

SIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa kenaikan suhu kalsnasi menyebabkan penurunan nilai parameter kisi dan ukuran kristal. Ukuran kristal yang terbentuk 4-6 nm

dan mempunyai struktur kristal Kubik. Karakter elektronik material PbS menunjukkan pergeseran Absorbansi dari sinar tampak (*visible*) ke sinar UV. Semakin tinggi suhu kalsinasi menyebabkan energi celah pita semakin kecil dari 2,65-1,87 eV.

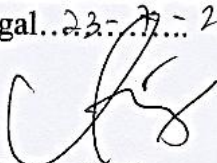
DAFTAR PUSTAKA

1. Sudheer Kumar Yadav, P. Jeevanandam. (2015). Synthesis of PbS–Al₂O₃ nanocomposites by sol–gel process and studies on their optical properties. *Optical Material*.
2. Mosiori, Cliff Orori, Njoroge, Walter N., Okumu, John. (2014). Optical and Electrical Properties of Pbs Thin Films Grown by Chemically Bath Deposition [CBD] at Different Lead Concentrations. *International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS)*. 1(1): 25-32
3. M. Rezaul Karim, M. D. Aktaruzzaman, M. Ashrafuzzaman, M. D. Badruz Zaman. (2014). A Conventional Synthesis Approach to Prepare Lead Sulfide (PbS) Nanoparticles Via Solvothermal Method. *Chalcogenide Letters*. 11 (10): 531 – 539.
4. Hassan Karami, Mina Ghasemi, Sara Matini. (2013). Synthesis, Characterization and Application of Lead Sulfide Nanostructures as Ammonia Gas Sensing Agent. *International Journal of Electrochemical Science*. 8: 11661 – 11679.
5. B. Capoen, A. Martucci, S. Turrell, M. Bouazaoui. (2003). Effects Of the Sol-Gel Solution Host on the Chemical and Optical Properties of PbS Quantum Dots. *Journal of Molecular Structure* 651–653 : 467–473
6. Vatrika Anggriana P. (2015). Sintesis Senyawa PbS dengan Amilum sebagai *Capping Agent* untuk Aplikasi *Quantum Dot Sensitized Solar Cells* (QDSSC). *Skripsi*. Yogyakarta: FMIPA UNY
7. Robina Ashraf, Saira Riaz, Zohra Nazir Kayani, Shahzad Naseem. (2015). Effect of Calcination on properties of ZnO nanoparticles. *International Conference on*

Solid State Physics. 2 : 5468 –
5472

8. Ibrahim Alghoribi. (2014). Effect of Deposition Time on the Nanocrystalline PbS Thin Synthesized by Chemical Solution Deposition Method: Structural Characterization. *International Journal Chemistry Technology*. 6(5): 2725-2731.
9. Fessenden, R. J., & J. S. Fessenden. (1997). *Kimia Organik Edisi Ketiga*. Penerjemah: A. H. Pudjaatmaka. Jakarta: Erlangga.

Artikel ini telah disetujui untuk diterbitkan oleh Pembimbing 1 pada tanggal... 22... 2016.



Dr Cahyorini Kusumawardani, M.Si
NIP. 19770723 200312 2 001

Artikel ini telah disetujui untuk diterbitkan oleh Penguji Utama pada tanggal... 27... 2016



Prof. KH Sugiyarto, Ph.D
NIP. 19480915 196806 1 001

