

KAJIAN TENTANG APLIKASI NANOPARTIKEL SENG OKSIDA (ZNO) SEBAGAI TINTA PENGAMAN UNTUK DOKUMEN BERTAHAGA

A STUDY ON APPLICATION ZINC OXIDE (ZNO) NANOPARTICLES AS SECURITY INK FOR VALUABLE DOCUMENTS

Widhya Budiawan*, Mikrajuddin Abdullah**, dan Khairurrijal**

*Pusat Penelitian Elektronika dan Telekomunikasi – LIPI,
Kampus LIPI Jalan Sangkuriang Bandung

**Kelompok Keahlian Fisika Material Elektronik, FMIPA,
Institut Teknologi Bandung,
Pos-el: widhya@ppet.lipi.go.id

ABSTRACT

Ink made from zinc oxide (ZnO) nanoparticles colloid has been synthesized by using a sol-gel method. Employing an XRD, it was obtained that the sizes of particles were around 3–4 nm. Utilizing a UV-Vis spectrometer, it was found that the band gap energies were 3.5 and 3.45 eV for the sizes of 3 and 4 nm, respectively. For the purpose of testing the ink effectiveness, the ZnO colloid was mixed with polyethylene glycol (PEG) 400 or glycerine. Using pure ZnO colloid as printer ink, invisible characters under natural illumination had been successfully printed on specific papers. Under ultraviolet (UV) illumination, the invisible characters became visible. The developed ink, therefore, has potential applications for security of bank notes or passports.

Keywords : ZnO, Nanoparticles, Colloids, Luminescence, Ink

ABSTRAK

Tinta dari koloid nanopartikel seng oksida (ZnO) telah berhasil disintesis dengan metode sol-gel. Dengan menggunakan XRD didapatkan bahwa ukuran nanopartikel tersebut sekitar 3–4 nm. Dengan menggunakan spektrometer UV-Vis diperoleh energi celah pita sebesar 3,5 dan 3,45 eV untuk nanopartikel berukuran 3 dan 4 nm, secara berurutan. Untuk menguji efektivitas tinta, koloid ZnO dicampur dengan polietilen glikol (PEG) 400 atau gliserin. Dengan menggunakan koloid ZnO murni sebagai tinta printer, telah berhasil dicetak karakter yang tidak terlihat di bawah cahaya biasa (tampak) di atas kertas tertentu yang terlihat dengan sinar ultraviolet (UV). Tinta ini berpotensi untuk dikembangkan menjadi tinta pengaman pada uang kertas atau buku tabungan.

Kata kunci : ZnO, Nanopartikel, Koloid, Luminescence, Tinta

PENDAHULUAN

Dewasa ini, studi tentang nanopartikel seng oksida (ZnO) banyak dilakukan. Hal ini karena ZnO diaplikasikan untuk banyak hal, seperti varistor,¹ laser ultraviolet,² sensor gas (CO, NH₃),^{3,4} dan fotokatalis.⁵

Nanopartikel ZnO dapat menunjukkan fenomena *photoluminescence* sebagaimana yang

diamati Sphanel dan Anderson.⁶ *Photoluminescence* adalah tereksitasinya elektron ke tingkat energi yang lebih tinggi karena menyerap foton dan selanjutnya elektron mengalami rekombinasi ke tingkat energi yang lebih rendah dengan mengemisikan cahaya.⁷ Nanopartikel ZnO dapat mengemisikan cahaya tampak yang beragam. Koloid ZnO mengemisi warna biru, kemudian berubah menjadi hijau, dan akhirnya menjadi

kuning akibat perubahan ukuran partikel yang berpengaruh pada celah pita energinya.⁸ Selain itu, ZnO juga dapat mengemisikan warna merah dengan memberikan doping europium (Eu).⁹

Di sisi lain, nanopartikel ZnO telah berhasil disintesis dengan berbagai metode, seperti teknik deposisi vakum (CVD, PVD), *spray pyrolysis*, dan sol-gel.⁶ Metode sol gel relatif lebih sederhana dan murah dibandingkan dengan metode lainnya karena tidak membutuhkan peralatan yang kompleks serta tidak memerlukan pengkondisian yang rumit, seperti vakum, steril, suhu yang sangat tinggi atau rendah.

Berdasarkan metode sintesis sol-gel yang dapat menghasilkan koloid dengan emisi cahaya yang beragam tersebut, pada paper ini akan ditinjau kemungkinan koloid nanopartikel ZnO diaplikasikan sebagai tinta untuk pengaman dokumen berharga seperti uang kertas atau buku tabungan.

Emisi cahaya tampak pada *photoluminescence* diakibatkan adanya elektron yang tereksitasi akibat penyerapan foton ke tingkat energi yang berada di sekitar tengah celah pita energi. Ada keterkaitan lebar celah pita energi dengan ukuran partikel. Celah pita energi akan melebar seiring dengan ukuran partikel yang semakin kecil. Sebaliknya, ukuran partikel membesar mengakibatkan celah pita energi akan semakin sempit.⁶ Keterkaitan inilah yang menyebabkan nanopartikel ZnO dapat mengemisi cahaya tampak yang bervariasi sesuai dengan pertumbuhan ukurannya.

Kebergantungan celah pita energi terhadap ukuran partikel dirumuskan oleh persamaan Brus.¹⁰

$$E_g(r) \approx E_g^\infty + \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\kappa R} \quad (1)$$

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 $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ 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 $E_g^\infty = 3,4$ eV konstanta dielektrik $\kappa = 3,7$.⁶

Analisis kristal ZnO dilakukan dengan XRD. Dari hasil analisis XRD tersebut diperoleh struktur kristal dan parameter kisi. Ukuran kristal dapat juga diprediksi dari hasil XRD melalui persamaan Scherer.¹¹

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta(hkl)\cos\theta} \quad (2)$$

dengan D adalah ukuran partikel, λ adalah panjang gelombang radiasi sinar X (sumber CuK α , $\lambda = 1,5418$ Å), θ adalah sudut Bragg dan $\Delta(hkl)$ adalah lebar penuh garis difraksi (hkl) pada saat intensitas setengah maksimum (*Full Width at Half Maximum/FWHM*).

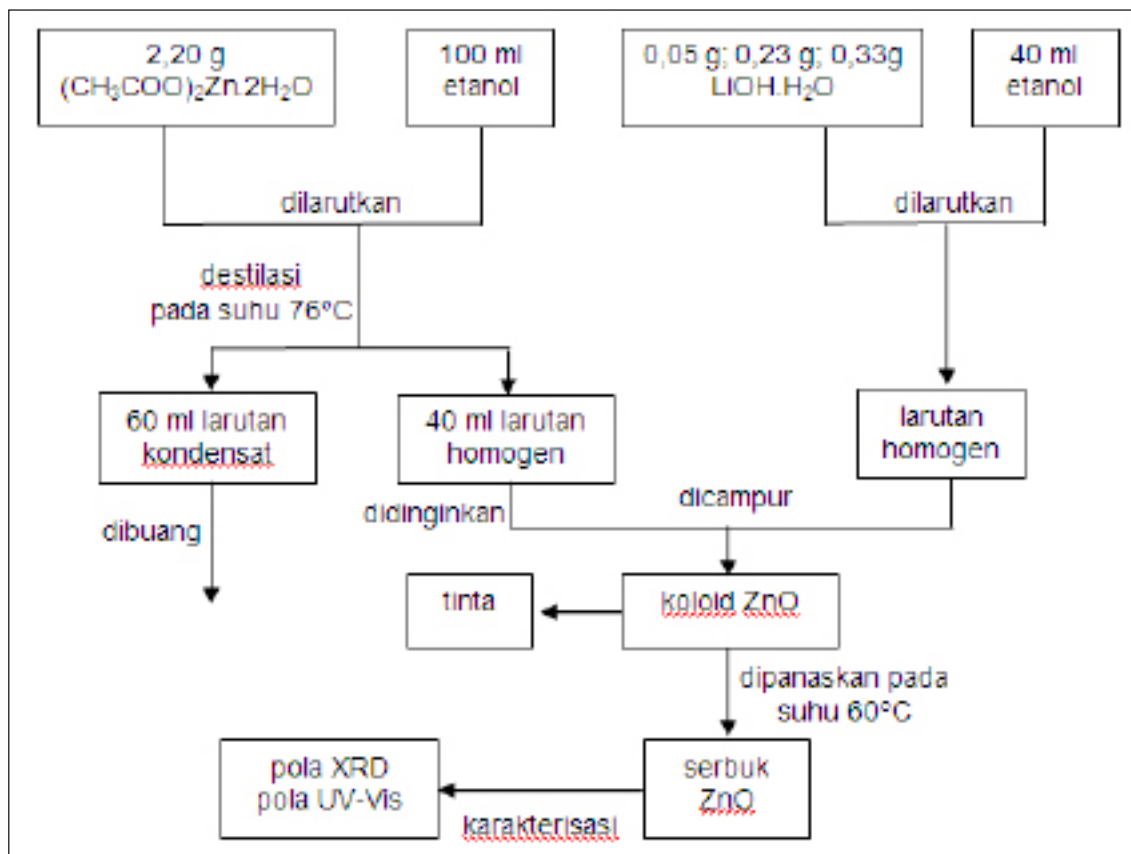
METODE PENELITIAN

Metode sintesis nanopartikel ZnO yang digunakan sama dengan yang telah dilakukan sebelumnya.^{12,13,14} Alur sintesis nanopartikel ZnO dapat dilihat pada Gambar 1.

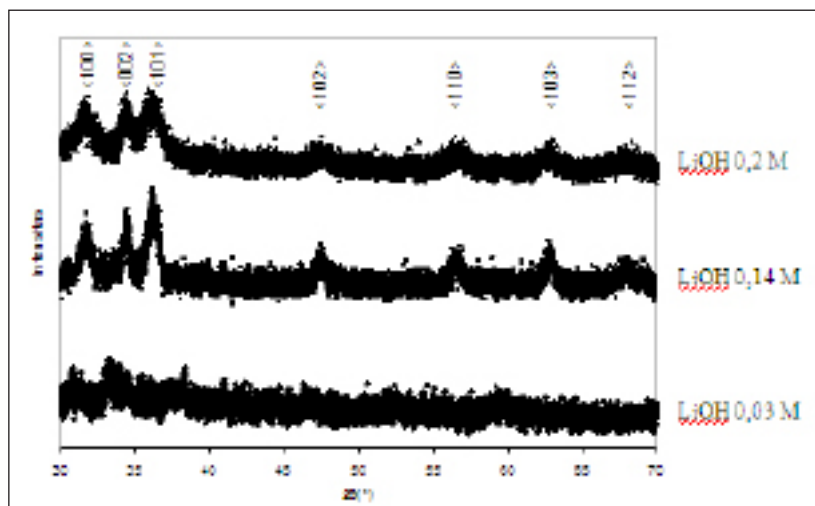
Sebagaimana yang terlihat pada Gambar 1, seng asetat dihidrat, $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sebanyak 2,20 g dilarutkan dalam 100,0 ml etanol sambil didestilasi pada suhu 76°C selama 2 sampai dengan 3 jam. Hasilnya adalah 40,0 ml larutan yang transparan dan 60,0 ml kondensat yang tidak digunakan.

Secara terpisah litium hidroksida monohidrat, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, dengan massa yang bervariasi, yaitu 0,05 g, 0,23 g, dan 0,33 g dilarutkan ke dalam 40,0 ml etanol sehingga diperoleh larutan yang homogen dan transparan. Dengan demikian, konsentrasi dari setiap larutan masing-masing adalah 0,03 M, 0,14 M, dan 0,2 M. Selanjutnya, larutan seng asetat hasil destilasi dicampurkan dengan larutan litium hidroksida dengan perbandingan volume 2:3.

Larutan ZnO yang dihasilkan selanjutnya dipanaskan pada suhu sekitar 60°C hingga menjadi serbuk. Kemudian, serbuk ZnO tersebut dikarakterisasi dengan XRD dan UV-Vis untuk mendapatkan struktur kristal dan lebar celah pita energinya.



Gambar 1. Diagram sintesis koloid ZnO



Gambar 2. Pola XRD ZnO dengan variasi konsentrasi LiOH¹²

Tinta pengaman yang akan diuji adalah koloid ZnO sebelum dikeringkan. Tinta diujikan pada beberapa jenis kertas, yaitu kertas foto kopi putih, stensil, sampul, BC Lux, tisu, dan timbang. Selain itu, untuk menguji komposisi tinta, koloid ZnO juga dicampur dengan gliserin dan polietilen glikol (PEG) 400 dengan berbagai variasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Serbuk ZnO yang dihasilkan dianalisis dengan XRD dan polanya terlihat pada Gambar 2.

Pola XRD pada Gambar 2 menunjukkan bahwa puncak yang dominan pada serbuk ZnO adalah <100>, <002>, <101>, dan <102> yang

mengindikasikan bentuk kristal ZnO adalah heksagonal.⁶ Hasil XRD untuk LiOH dengan konsentrasi 0,14 M dan 0,2 M menunjukkan bahwa kristal ZnO telah terbentuk. Akan tetapi, berbeda dengan konsentrasi 0,03 M yang tidak menunjukkan puncak-puncak sebagaimana yang lain.

Pada konsentrasi LiOH yang rendah, ZnO yang terbentuk hanya sedikit karena jumlah ion Li sebagai agen hidrolisis sangat sedikit. Ketika LiOH telah habis bereaksi, tidak semua seng asetat berubah menjadi ZnO. Akibatnya, jumlah ZnO yang terbentuk hanya sedikit.

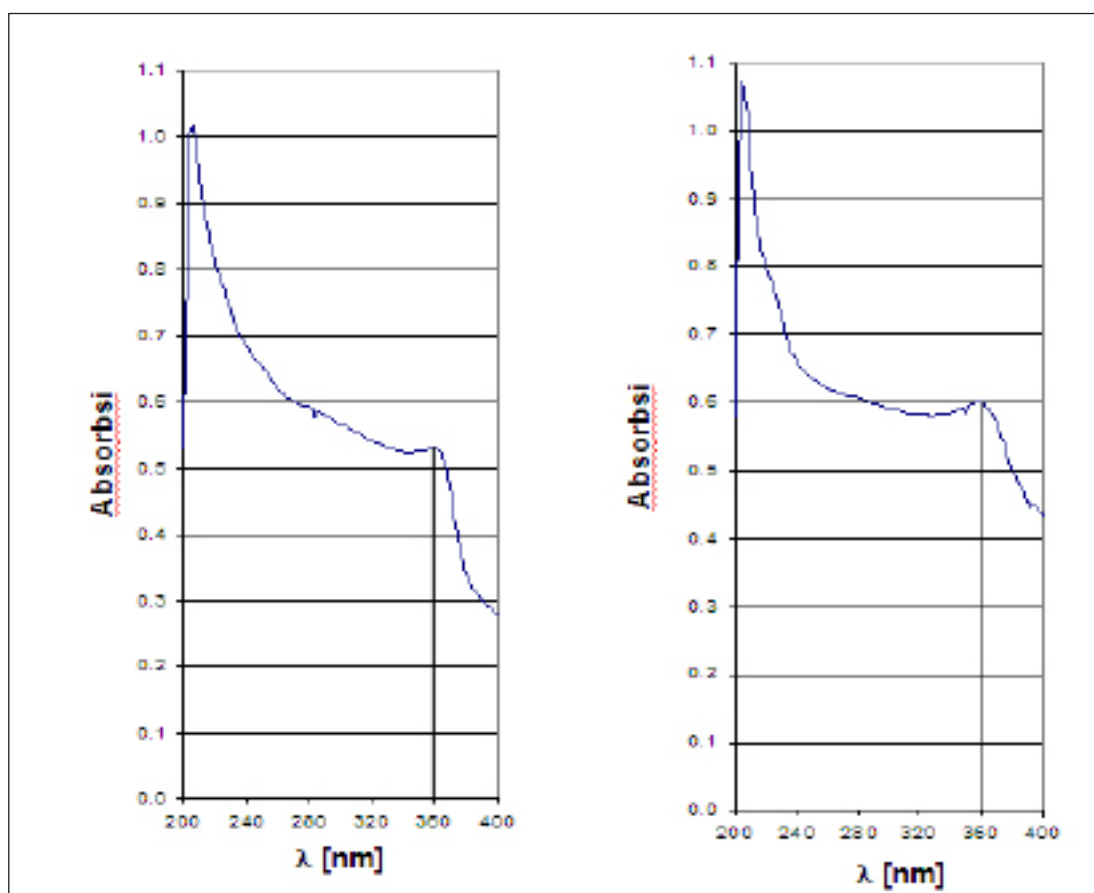
Guna memprediksi ukuran kristal ZnO yang terbentuk maka dipilih puncak $\langle 103 \rangle$. Dengan menggunakan persamaan (2), diperoleh ukuran kristal ZnO sekitar 4 nm untuk sampel dengan konsentrasi LiOH 0,14 M dan sekitar 3 nm untuk konsentrasi LiOH 0,2 M.¹³

Dengan menggunakan persamaan Brus pada persamaan (1), diperoleh celah pita energi yang dipengaruhi ukuran partikel adalah 3,5 eV

untuk partikel berukuran 3 nm dan 3,45 eV untuk partikel berukuran 4 nm.¹³ Hasil ini tidak berbeda secara signifikan dengan hasil pengukuran UV-Vis, seperti yang tampak pada Gambar 3.

Pada Gambar 3 terlihat bahwa absorpsi nanopartikel ZnO sebanding dengan konsentrasi LiOH yang digunakan. Gambar 3(a) menunjukkan bahwa absorpsi oleh ZnO dengan konsentrasi 0,14 M mengabsorpsi UV di atas 50% tetapi kurang dari 60%, sedangkan ZnO dengan konsentrasi 0,2 M mengabsorpsi UV sekitar 60%. Hubungan absorpsi dengan konsentrasi LiOH berkaitan dengan jumlah nanopartikel ZnO yang dihasilkan. Pada penelitian ini, persentase absorpsi oleh ZnO tidak diperhatikan karena grafik UV-Vis hanya digunakan untuk menentukan celah pita energi dari panjang gelombang yang diabsorpsi.

Gambar 3 (a) dan (b) menunjukkan ZnO mengabsorpsi panjang gelombang foton 360 nm atau setara dengan energi 3,44 eV. Secara umum pada Gambar 3 terlihat bahwa foton dengan panjang gelombang UV diabsorpsi oleh ZnO.



Gambar 3. Grafik absorpsi nanopartikel ZnO dengan konsentrasi LiOH (a) 0,14 M dan (b) 0,2 M¹²

Akan tetapi, ZnO mengabsorpsi minimum foton dengan panjang gelombang cahaya tampak (di atas 400 nm). Hal ini dapat menjelaskan bahwa *photoluminescence* ZnO dapat terjadi ketika ZnO di bawah sinar ultraviolet.¹²

Luminescence koloid ZnO yang segar dan yang berumur satu minggu ditunjukkan pada Gambar 4, baik yang disinari UV maupun tanpa UV.

Gambar 4 (a) dan (c) menunjukkan koloid nanopartikel pada waktu yang berbeda. Koloid ZnO yang masih baru memancarkan warna biru, koloid ZnO yang telah satu minggu memancarkan warna kuning. Sebagaimana yang diamati oleh Spanhel dan Anderson⁶ bahwa koloid yang baru memancarkan warna biru kemudian berubah menjadi hijau dan akhirnya kuning hijau akibat adanya pembesaran ukuran partikel. Akibatnya, lebar celah pita energi ZnO menjadi lebih sempit sehingga mengalami pergeseran ke arah warna kuning.

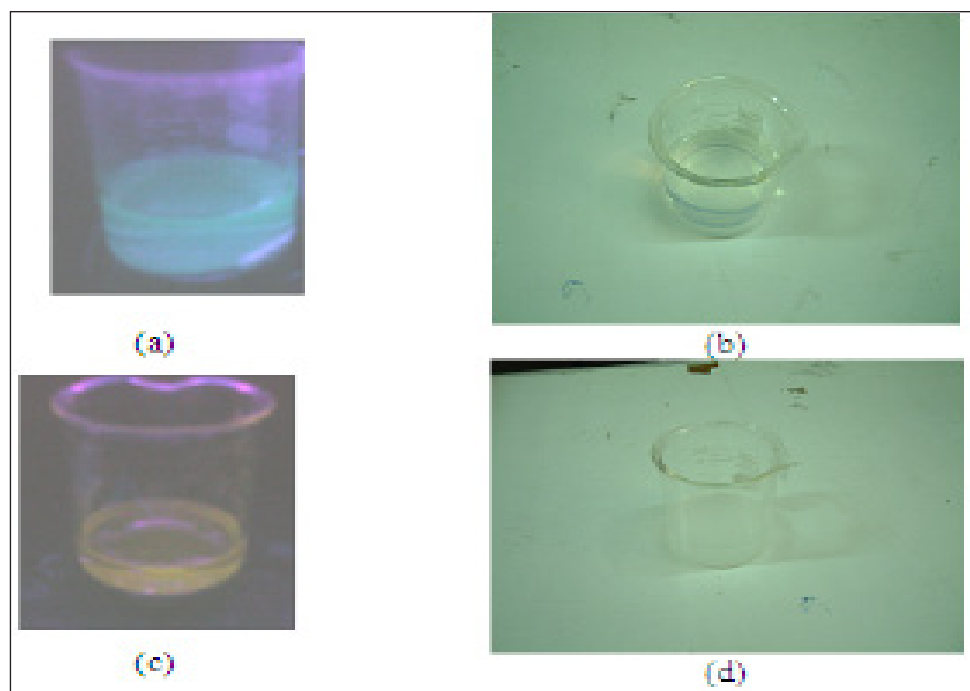
Pada Gambar 4 (b) dan (d) terlihat bahwa tanpa sinar UV, koloid ZnO tidak memancarkan suatu warna. Hal ini karena energi foton cahaya tampak tidak mencukupi untuk menyebabkan *photoluminescence* pada koloid ZnO

Hasil uji tinta atas kertas dapat dilihat pada Gambar 5 untuk kertas tisu dan kertas timbang.

Koloid ZnO menunjukkan *photoluminescence* di atas kertas tisu, kertas timbang, dan kertas BC Lux. *Photoluminescence* ZnO di atas kertas tisu ditunjukkan pada Gambar 5 (a), terlihat bahwa ZnO di atas kertas tisu memancarkan warna kuning ketika disinari UV. Hal yang berbeda ketika tidak disinari UV seperti pada Gambar 5 (b), ZnO tidak memancarkan warna ketika berada di bawah sinar cahaya tampak. *Photoluminescence* ZnO juga tampak di atas kertas timbang sebagaimana yang ditunjukkan Gambar 5 (c) ketika disinari UV. Hal ini diprediksi karena ketiga jenis kertas tersebut mampu mempertahankan partikel ZnO agar tetap berada di permukaannya.

Untuk komposisi koloid yang dicampur dengan polimer menunjukkan bahwa adanya pencampuran tersebut menyebabkan kekuatan intensitas emisinya menjadi berkurang. Tentu saja hal ini terjadi karena konsentrasi ZnO menjadi berkurang. Demikian halnya dengan pencampuran koloid ZnO dengan gliserin. Hal yang terjadi adalah koloid ZnO menjadi rusak dan tidak mengemisikan cahaya tampak.

Dari hasil komposisi tersebut, koloid ZnO murni diujicobakan pada tinta printer. Koloid ZnO



Gambar 4. Koloid ZnO (a) segar disinari UV (b) tanpa disinari UV dan (c) berusia satu minggu disinari UV dan (d) tanpa UV¹²

diisikan pada *cartridge* Epson C45 yang kosong dan diujikan pada kertas BC Lux. Hasilnya tampak pada Gambar 6.

Dari Gambar 6 terlihat bahwa hasil cetak tanpa radiasi UV tidak menunjukkan hasil cetaknya. Hal ini karena ZnO tidak berwarna.¹⁴ Akan tetapi, di bawah sinar UV, hasil cetaknya terlihat dengan jelas.

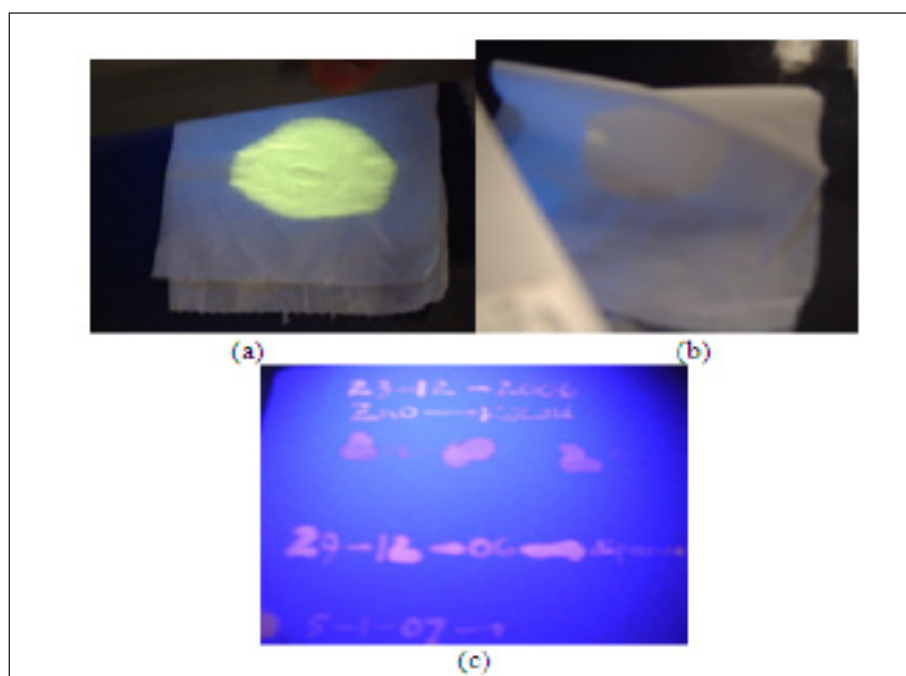
Pengamanan uang kertas dengan material *luminescence* dapat dilihat pada Gambar 7 untuk uang kertas Rp50.000,- tanpa radiasi UV dan dengan radiasi UV. Pada uang kertas Rp50.000,- terlihat karakter *luminescence* hanya dapat diamati di bawah sinar UV untuk meningkatkan keamanannya dari pemalsuan. Ketika disinari UV

uang kertas Rp50.000,- mengemisikan karakter yang terlihat jelas.

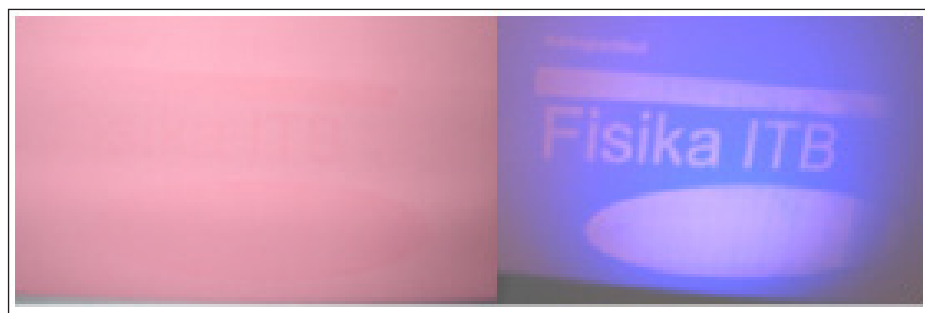
Jika kita bandingkan dengan hasil penelitian ini, tinta dari koloid ZnO masih lebih lemah daripada material yang digunakan pada uang kertas. Akan tetapi, hal ini menunjukkan bahwa koloid nanopartikel ZnO memiliki kemungkinan untuk dijadikan tinta pengaman dengan memerhatikan parameter yang lain sehingga emisi yang dihasilkan lebih kuat dan memiliki variasi warna.

KESIMPULAN

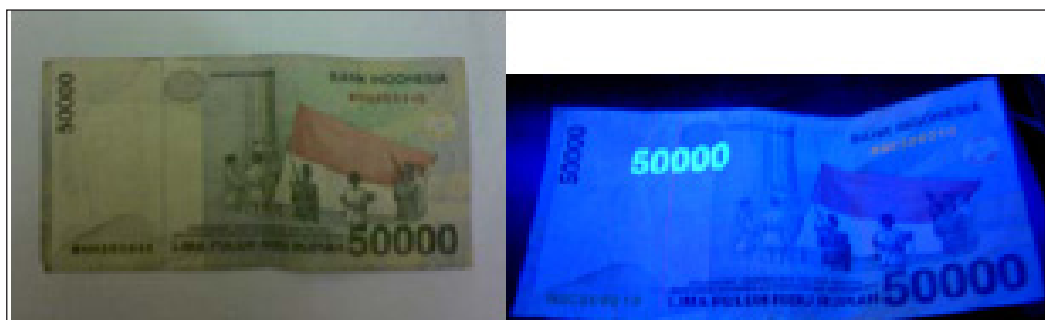
Koloid nanopartikel ZnO dapat diaplikasikan sebagai tinta pengaman dengan memanfaatkan *photoluminescence* tinta yang dapat mengemisi-



Gambar 5. *Luminescence* ZnO (a) di atas kertas tisu dengan UV¹⁴ dan (b) tanpa UV (c) ZnO di atas kertas timbang di bawah UV



Gambar 6. Hasil cetak tinta ZnO di atas kertas BC LUX tanpa UV (kiri) dan dengan UV (kanan)¹⁴



Gambar 7. Mata uang kertas Rp50.000,- ketika tidak disinari UV (kiri) dan ketika disinari UV (kanan)

kan warna kuning di bawah sinar UV. Ukuran kristal nanopartikel ZnO yang dihasilkan sekitar 3–4 nm dengan celah pita energi 3,44 eV. Kemampuan *photoluminescence* nanopartikel ZnO bergantung pada konsentrasi ZnO pada koloid dan jenis kertas yang digunakan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Indonesia Toray Science Foundation yang telah membantu pendanaan penelitian ini dan kepada Profesor Kikuo Okuyama dari Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Japan atas bantuan sejumlah bahan kimia.

DAFTAR PUSTAKA

- ¹Li, Yuke, Guorong Li, Qingrui Yin. 2006. Preparation of ZnO Varistors by Solution Nano-coating Technique. *Material Science and Engineering B*, 130: 264–268.
- ²Mitra, A., et al. 2001. Synthesis and Characterization of ZnO Thin films for UV Laser. *Applied Surface Science*, 174: 232–239.
- ³Krishnakumar, T. et al. 2009. CO Gas Sensing of ZnO Nanostructures Synthesized by an Assisted Microwave Wet Chemical Route. *Sensor and Actuator B*, 143: 198–204.
- ⁴Devi, G. Sarala et al. 2006. NH₃ Gas Sensing Properties of Nanocrystalline ZnO based Thick Films. *Analytica Chimica Acta*, 568: 41–46.
- ⁵Guillard, C. et al. 2007. Photocatalytic Degradation and Mineralization of Malodorous Compound (dimetyldisulfide) using a Continuous Flow Reactor. *Catalysis Today*, 122: 160–167.
- ⁶Mikrajuddin, I.W. Lenggono, Kikuo Okuyama, F. G. Shi. 2002. Luminescent Polymer Electrolytes Prepared by Growing ZnO Nanoparticles in The Matrix of Polyethylene Glycol. *Journal of The Electrochemical Society*, 149: 107–112.
- ⁷Saleh, B.E.A. and M.C. Teich. 1991. *Fundamentals of Photonics*. New York: John Wiley & Sons Inc.
- ⁸Abdullah, Mikrajuddin, Shinji Shibamoto, Kikuo Okuyama. 2004. Synthesis of ZnO/SiO₂ Nanocomposites emitting Specific Luminescence Colors. *Optical Materials*, 26: 95–100.
- ⁹Abdullah, Mikrajuddin, Tsutomu Morimoto, Kikuo Okuyama. 2003. Generating Blue and Red Luminescence from ZnO/Poly(ethylene glycol) Nanocomposites Prepared Using an In-situ Method. *Advanced Functional Materials*, 13: 800–804.
- ¹⁰Brus, Louis. 1986. Electronic Wave Function in Semiconductor Cluster: Experiment and Theory. *J. Phys. Chem*, 90: 2555–2560.
- ¹¹Oliveira, Ana Paula A. Jean-François Hocheplied, François Grillon, Marie-Hélène Berger. 2003. Controlled Precipitation of Zinc Oxide Particles at Room Temperature. *Journal Chem. Matter*, 15: 3202–3207.
- ¹²Budiawan, Widhya. 2006. *Luminescence Nanopartikel Emisi Cahaya Tampak sebagai Tinta Pengaman*. Laporan Tugas Akhir, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
- ¹³Budiawan, Widhya, Aunuddin Syabba, Mikajuddin Abdullah, Khairurrijal. 2006. Luminescence Nanopartikel Emisi Cahaya Tampak sebagai Tinta Pengaman. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Edisi Khusus Oktober: 180–182.
- ¹⁴Budiawan, Widhya et al. 2006. Synthesis of Luminescent Nanoink from Zinc Oxide Nanoparticles for Security Applications. *International Conference on Mathematics and Natural Sciences 2006*:1069–1072 Bandung, 29–30 November 2006: Institut Teknologi Bandung.

