

BAB III

METODE PENELITIAN

Pada proses penelitian membutuhkan metode yang dapat menuntun peneliti, terutama dalam proses penelitian dan teknik pengumpulan data. Sehingga menghasilkan data yang akurat dan tujuan penelitian dapat tercapai.

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini akan dilaksanakan pada bulan Maret – Juli 2024. Pelaksanaan penelitian ini bertempat di Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN), Laboratorium Pusat Riset Fisika-Material Maju, Gedung 440, PUSPIPTEK, Tangerang Selatan, Banten, Indonesia.

3.1 Alat dan Bahan

Adapun alat dan bahan yang digunakan pada penelitian ini pada Tabel 3.1.

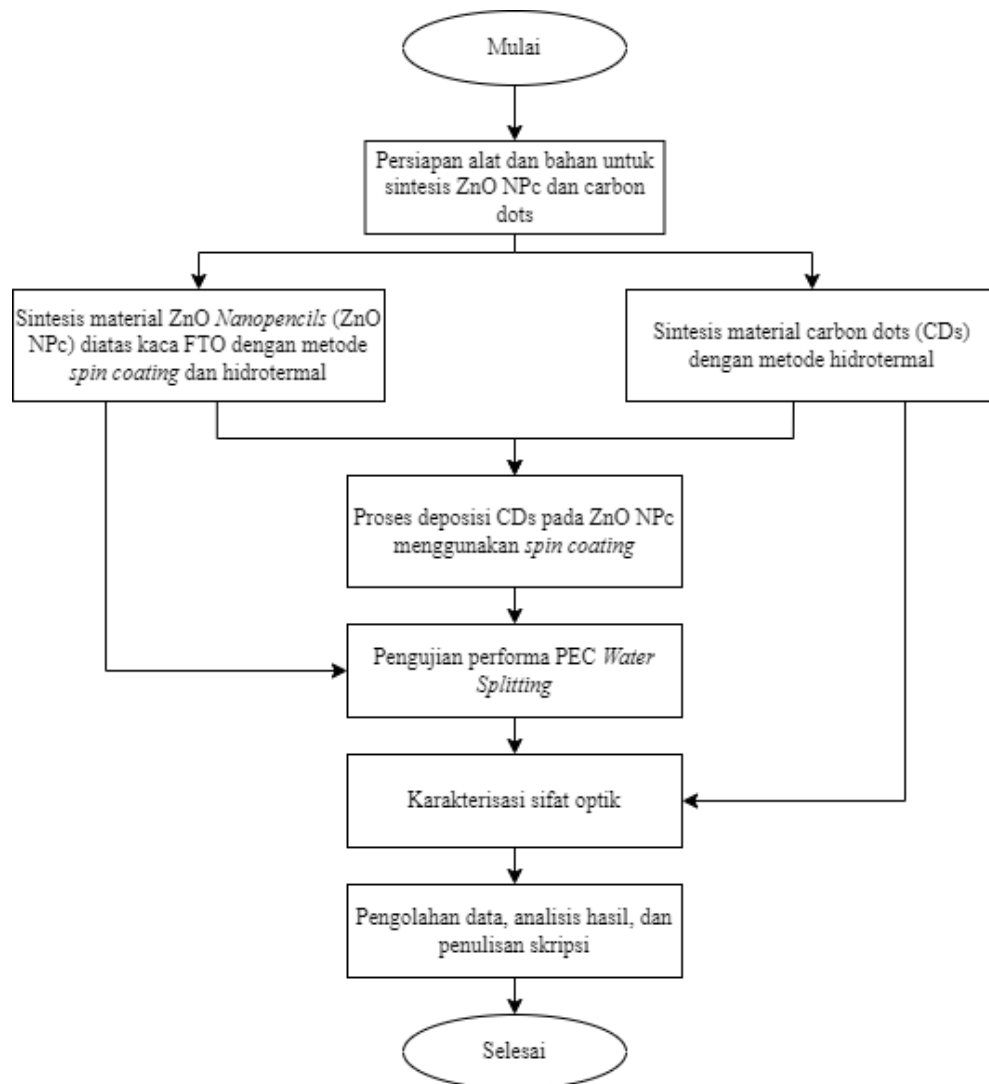
Tabel 3. 1 Alat dan bahan penelitian

No.	Kegiatan		Alat		Bahan	
1.	Sintesis	larutan	Kertas timbang	<i>Zinc</i>	<i>acetat</i>	<i>dihydrate</i>
	pembenihan ZnO		Batang pengaduk	$(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$		
			Timbangan digital	Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)		
			Beaker glass			
			Magnetic stirrer bar			
			Gelas ukur			
			Hot Plate			
2.	Sintesis	larutan	Kertas timbang	<i>Zinc</i>	<i>nitrate</i>	<i>hexahydrate</i>
	ZnO	Nanorod	Batang pengaduk	$(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$		
	(NR)		Timbangan digital	<i>Hexamethylenetetramine</i>		
				$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)$		
			Beaker glass	<i>Deionization Water</i>		
			Magnetic stirrer bar			

			Gelas ukur	
			Hot plate	
			Fume hood	
3.	Sintesis larutan ZnO Nanopencil (ZnO NPc)	Kertas timbang Batang pengaduk Timbangan digital Beaker glass Magnetic stirrer bar Gelas ukur Hot plate Fume hood	<i>Zinc nitrate hexahydrate</i> (Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O) <i>Hexamethylenetetramine</i> (C ₆ H ₁₂ N ₄) <i>Asorbic acid</i> (C ₆ H ₈ O ₆) <i>Deionization Water</i>	
4.	Sintesis larutan carbon dots	Kertas timbang Timbangan digital Blender	<i>Alga</i> <i>Deionization Water</i>	
5.	Pembuatan lapisan FTO/ZnO	Oven Botol 25ml <i>Furnace</i>	Larutan ZnO <i>Deionization Water</i> <i>Acetone</i> (C ₃ H ₆ O) <i>2-propanol</i> (C ₃ H ₈ O) FTO	
6.	Pembuatan lapisan FTO/ZnO/CDs	<i>Spin coating</i> <i>Hot plate</i> Pipet Pinset	Larutan carbon dots FTO	

3.2 Diagram Alir Penelitian

Penelitian yang dilakukan dimulai melalui beberapa tahap, dengan tampilan diagram alir seperti pada Gambar 3.1. Diawali dengan mempersiapkan alat dan bahan. Selanjutnya, sintesis ZnO *Nanopencils* (NPc) menggunakan metode *spin coating* dan hidrotermal. Kemudian, sintesis carbon dots (CDs) dengan metode hidrotermal. Lalu, dilakukan proses deposisi CDs di atas ZnO NPc menggunakan metode *spin coating*. Setelah itu dilakukan pengujian performa PEC *Water Splitting* pada material ZnO NPc murni dengan ZnO NPc yang telah dideposisi CDs. Setelah dilakukan pengujian, selanjutnya dilakukan karakterisasi sifat optik pada material ZnO NPc murni, CDs, dan ZnO NPc yang sudah dideposisi CDs.



Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian

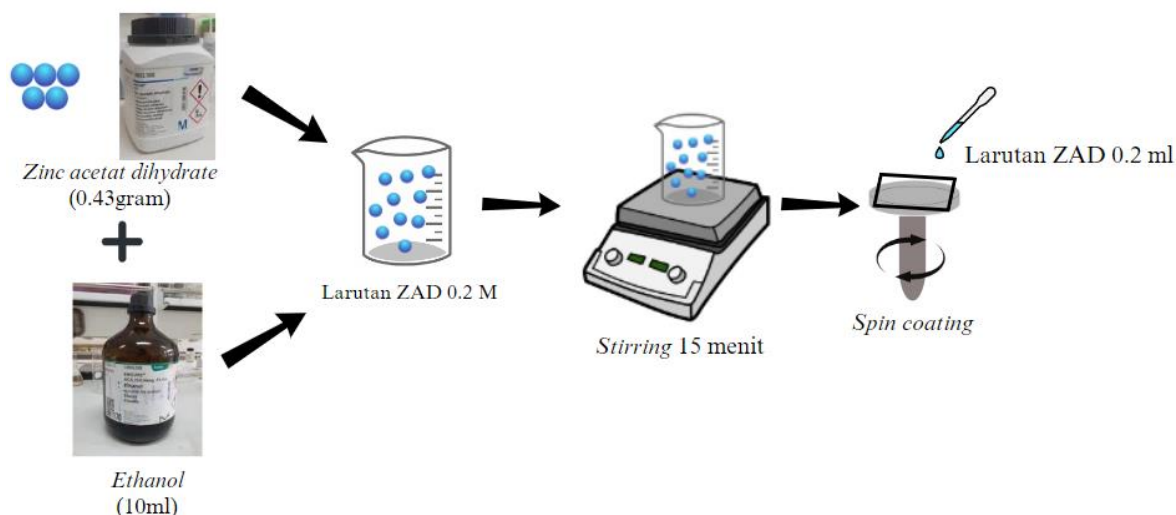
3.3 Prosedur Penelitian

3.4.1 Persiapan Awal Sintesis Material ZnO NPc

Substrat FTO yang akan digunakan harus dibersihkan terlebih dahulu. Langkah awal dengan mencuci substrat dengan menggunakan sabun dan *cotton bud* untuk menghilangkan kotoran atau debu yang menempel. Substrat dibersihkan secara perlahan kemudian dibilas menggunakan air mengalir. Kemudian substrat FTO dimasukkan kedalam botol bersih, lalu di tambahkan larutan senyawa *acetone* ke dalam botol pencuci. Setelah itu, botol diletakkan ke dalam *ultrasonic bath* selama 15 menit. Kemudian dilakukan proses yang sama dengan mengganti larutan yang digunakan menggunakan 2-propanol (*iso-propanole*) dengan lama sonikasi yang sama yaitu 15 menit. Lalu, mengganti kembali larutan yang digunakan dengan *Dionized water* dengan lama waktu sonikasi 15 menit. Kemudian, substrat FTO dikeluarkan dari dalam botol dan dikeringkan secara tidak langsung yaitu dimasukkan kedalam *petri dish* dan di tutup kemudian dikeringkan menggunakan *hair dryer* hingga substrat benar-benar kering.

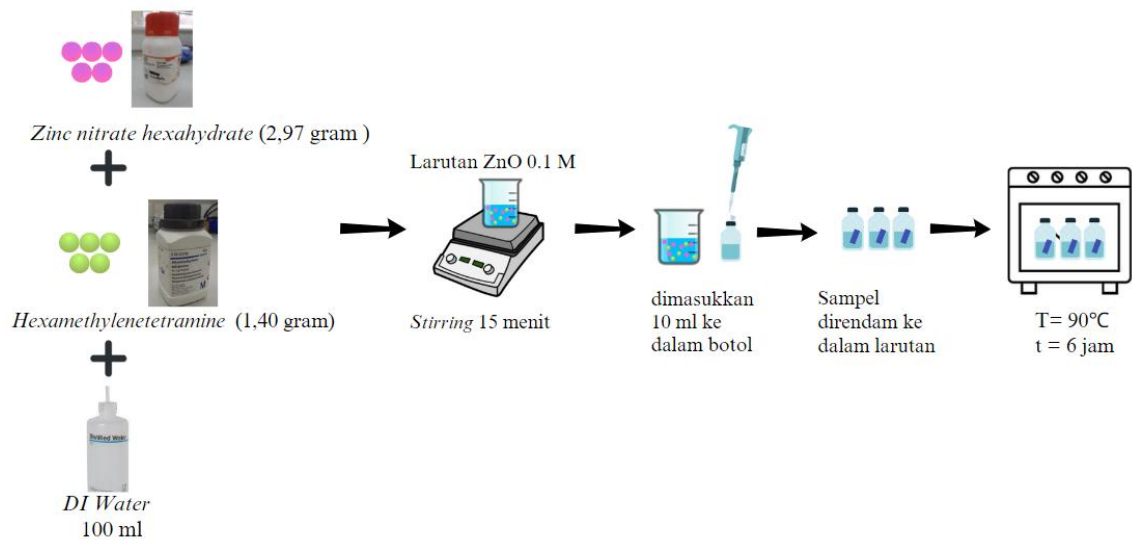
3.4.2 Sintesis Material ZnO Nanopencils

Substrat FTO yang sudah dikeringkan selanjutnya dilakukan proses *seeding* yaitu proses pembenihan dari larutan ZAD dengan pelarut *ethanol* dengan metode *spin coating*. Langkah pertama, mempersiapkan alat dan bahan yang akan digunakan seperti gelas beaker. Kedua, membuat larutan dengan konsentrasi 0.2 M dari campuran *Zinc actetat dihydrate* sebanyak 0.43 gram yang dilarutkan dalam 10 ml *Ethanol*, kemudian diaduk selama 15 menit. Ketiga, substrat FTO diletakkan diatas *spin coating* seperti Gambar 3.2, kemudian ditetesi larutan ZAD sebanyak 0.2 ml lalu diputar dengan kecepatan bertahap yaitu 100 rpm, 500 rpm, dan 1000 rpm. Setelah selesai ditetesi larutan kemudian dipanaskan diatas hotplate dengan suhu 100°C selama 10 menit, lalu dilakukan *annealing* dengan suhu 450°C selama 1 jam. Setelah 1 jam sampel dibiarkan terlebih dahulu hingga tidak terlalu panas, untuk menghindari *thermal shcock*. Sampel dimasukkan ke dalam cawan petri sebelum dilakukan proses *growth*.



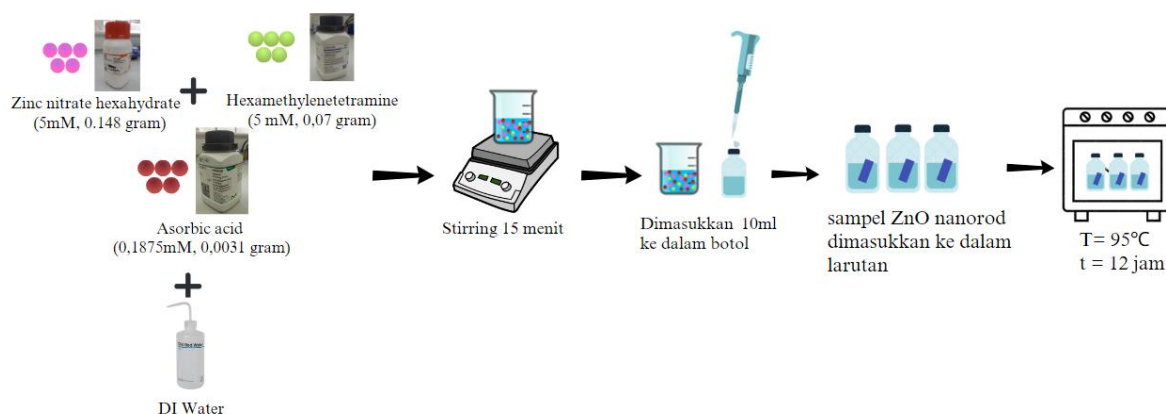
Gambar 3. 2 Diagram proses *seeding* pada sintesis ZnO Nanopencils

FTO yang sudah ditumbuhi benih ZnO pada proses *seeding* kemudian dilakukan proses selanjutnya yaitu penumbuhan ZnO menggunakan metode hidrotermal. Yang pertama, menyiapkan larutannya yaitu 0.05 M *Zinc nitrate hexahydrate* dan 0.05 M *Hexamethylenetetramine* dengan molaritas equimolar (1:1 v/v) dengan masing-masing pelarut 50 ml *Deionized Water* diaduk selama 15 menit dalam suhu ruang dilemari asam. Kedua larutan tersebut dicampurkan kemudian larutan dimasukkan kedalam botol sebanyak 10 ml seperti pada Gambar 3.3. Untuk 100ml larutan dapat digunakan untuk 10 sampel yang telah dilakukan proses *seeding*. Kemudian, sampel dimasukkan kedalam botol dengan cara digantung menggunakan selotip hingga 90% sampel terendam oleh larutan. Untuk 1 botol hanya dapat digunakan untuk 1 sampel. Ketiga, botol dimasukkan kedalam oven dengan suhu 90°C selama 6 jam untuk menumbuhkan nanorod, setelah itu didiamkan untuk menghindari *thermal shock*. Lalu, sampel dibersihkan dengan cara dialiri *DI water* untuk menghilangkan bulir atau kotoran diatas nanorod dan bagian belakang yang tidak ditumbuhi nanorod juga dibersihkan secara perlahan. Keempat, meletakkan sampel didalam cawan petri agar tidak terkena debu dan dikeringkan menggunakan *hairdryer*.



Gambar 3. 3 Diagram proses *growth* pada sintesis ZnO Nanorod

Sampel yang sudah ditumbuhkan ZnO nanorod dilakukan langkah selanjutnya yaitu, dengan menumbuhkan menjadi nanopencil. Untuk menumbuhkan menjadi nanopencil dengan Langkah yang sama seperti penumbuhan nanorod. Pertama, dengan menyiapkan larutannya yaitu 5 mM *Zinc nitrate hexahydrate* & *Hexamethylenetetramine* dan 0.1875 mM *Asorbic acid* dilarutkan dalam 100 ml DI water. Kedua, larutan dimasukkan kedalam botol sebanyak 10 ml, sama seperti langkah pada penumbuhan nanorod, sampel dimasukkan kedalam botol kemudian digantung dengan 90% sampel terendam oleh larutannya. Lalu, dimasukkan kedalam oven dengan suhu 95°C dengan lama waktu 12 jam seperti Gambar 3.4. Setelah selesai, sampel ditunggu hingga kering kemudian dibersihkan dengan menggunakan *DI water* kemudian dimasukkan kedalam cawan petri bersih untuk dikeringkan menggunakan *hairdryer*. Substrat FTO yang telah ditumbuhkan nanopencil dan sudah dikeringkan selanjutnya dilakukan *annealing* menggunakan *furnace* dengan suhu 450°C selama 1 jam dengan kenaikan suhu 5°C/menit.



Gambar 3. 4 Diagram proses deposisi larutan ZnO *nanopencils* diatas *nanorod*

3.4.3 Sintesis Carbon Dots dari Alga

Proses pembuatan carbon dots diawali dengan menyiapkan 3 jenis alga yang berbeda. Masing-masing alga ditimbang sebanyak 1 gram dengan pelarut 100 ml *DI Water*. Selanjutnya ketiga alga tersebut dihaluskan dengan cara diblender selama kurang lebih 5 menit. Setelah itu, masing-masing alga yang sudah dihaluskan dimasukkan kedalam autoclave untuk dilakukan proses hidrotermal, dengan suhu 250°C selama 3 jam. Kemudian, tunggu suhu tersebut turun untuk menghindari *thermal shock*, setelah itu disaring. Lalu, dicentrifuge dengan kecepatan 1000 rpm dengan waktu 10 menit agar larutan yang dihasilkan jernih.

3.4.4 Pelapisan Carbon Dots diatas FTO/ZnO dengan *Spin Coating*

Sampel yang sudah ditumbuhi ZnO NPc kemudian ditetesi carbon dots sebanyak 5 ml menggunakan *spin coating* dengan kecepatan bertahap yaitu 100rpm, 200rpm, dan 1000rpm, kemudian dipanasi di atas *hotplate* dengan suhu 100°C selama 1 jam.

3.4 Karakterisasi Morfologi ZnO *Nanopencils*

Karakterisasi morfologi permukaan pada sampel seperti ukuran dan bentuk partikel dapat dilakukan menggunakan alat *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Proses karakterisasi dilakukan di KST BJ Habibie Gedung 440-442, Laboratorium Imaging Fisika Maju, Badan Riset dan Inovasi Nasional. *Scanning Electron*

Microscopy (SEM) bekerja dengan memfokuskan berkas elektron berenergi tinggi ke permukaan sampel yang telah disiapkan. Sampel yang akan dikarakterisasi dilapisi dengan lapisan logam konduktif. Berkas elektron akan memindai permukaan sampel, menyebabkan interaksi yang menghasilkan sinyal seperti elektron sekunder. Sinyal tersebut kemudian dideteksi dan diubah menjadi gambar beresolusi tinggi yang mengungkapkan morfologi permukaan sampel secara detail.

3.5 Karakterisasi Sifat Optik

Karakterisasi sifat optik dilakukan dengan melihat nilai absorbansi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis yang dilakukan untuk melihat spektrum yang dihasilkan pada interaksi antara material dengan cahaya. Cahaya yang digunakan dapat berupa cahaya ultraviolet (UV) berkisar antara (185-400nm), cahaya tampak akan terlihat pada panjang gelombang (400-700nm), dan inframerah kisaran (700-1100 nm). Penggunaan ketiga spektrum tersebut bergantung terhadap kemampuan masing-masing bahan maupun pengukuran yang dilakukan. Pada penelitian ini dilakukan pada material ZnO dan Cds untuk mengetahui tingkat penyerapannya menggunakan sinar UV. Spektrofotometer beroperasi dengan mengirimkan cahaya dari sumber cahaya melalui sampel dan kemudian menangkap sampel yang keluar dari sisi lain alat. Pada alat ini memungkinkan pengukuran untuk menyerap seberapa banyak cahaya yang diserap oleh sampel pada panjang gelombang tertentu. Dari hasil Uv-Vis didapatkan energi celah pita menggunakan Persamaan 3.1 yaitu persamaan *plot Tauc*.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (3.1)$$

Dimana α adalah koefisien absorpsi, h merupakan konstanta Planck, ν merupakan frekuensi, $1/2$ untuk material celah pita langsung, A adalah data absorbansi yang didapatkan dari hasil Uv-Vis, dan E_g adalah energi celah pita.

Karakterisasi selanjutnya yaitu reflektansi yang digunakan untuk melihat respon material dengan melihat seberapa banyak cahaya yang dipantulkan oleh suatu material ketika diberi sumber cahaya. Ketika cahaya diarahkan ke permukaan sampel, cahaya tersebut ada yang diserap, ditransmisikan, dan dipantulkan. Reflektansi diukur sebagai perbandingan antara intensitas cahaya yang dipantulkan dengan cahaya yang datang.

Kemudian, dilakukan karakterisasi *Photoluminescence* (PL) menggunakan alat spektroskopi *Photoluminescence* (PL) yang digunakan untuk mempelajari sifat optik material. Spektroskopi PL terjadi ketika material menyerap energi cahaya (foton) dan kemudian memancarkan kembali energi tersebut dalam bentuk cahaya. Pada spektroskopi PL material diberi cahaya kemudian dapat dilihat sifat materialnya saat material diberikan sumber cahaya.

3.6 Pengujian Perfoma PEC

Pengujian performa PEC *Water Splitting* dilakukan untuk dapat menganalisis aktivitas katalitiknya. Pada pengukuran PEC *Water splitting* dilakukan menggunakan tiga elektroda yang digunakan antara lain *working electrode* (WE) yang menggunakan bahan semikonduktor dimana pada penelitian ini menggunakan sampel ZnO NPc dan ZnO NPc CDs, *Counter electrode* (CE) menggunakan kawat dari platina (Pt), dan *Reference electrode* (RE) menggunakan Ag/AgCl dengan konsentrasi larutan 3M KCl. Dalam pengukurannya sampel direndam menggunakan larutan elektrolit Na₂SO₄ (pH = 7) dengan konsentrasi larutan 0,5M. Kemudian diberi cahaya menggunakan *solar simulator* dengan intensitas 100mW/cm².

Parameter yang digunakan pada penelitian ini yaitu *Linear Sweep Voltammetry* (LSV) digunakan untuk mengukur arus yang dihasilkan. LSV menggunakan potensial pada elektroda untuk mengukur arus yang dihasilkan (Weidner & Fedkiw, t.t.). Pengujian dilakukan menggunakan tegangan dari -0.6 hingga 1.5 V vs Ag/AgCl dengan *scan rate* 0.01V/s. Pengujian ini dilakukan dengan melihat respon material pada kondisi saat diberi cahaya. Data yang dihasilkan dari pengujian LSV dapat digunakan untuk menghitung *Applied Bias Photon-to-Current Efficiency* (ABPE). ABPE digunakan untuk memberikan gambaran mengenai efesiensi konversi cahaya menjadi arus listrik. ABPE dapat dihitung menggunakan Persamaan (3.3)

$$ABPE\% = \frac{J_{ph}(1,23\text{ V} - V_b)}{P_{in}} \times 100\% \quad (3.3)$$

Dimana J_{ph} merupakan *photocurrent density* yang didapatkan pada pengujian LSV, V_b merupakan tegangan bias, dan P_{in} merupakan intensitas cahaya yang digunakan. Dengan intensitas cahaya yang digunakan sebesar 100 mW/cm^2 .

Kemudian, *Cyclic Voltammetry* (CV) merupakan Teknik elektrokimia yang digunakan untuk mempelajari proses reduksi dan oksidasi (Shin dkk., 2021). Pengujian ini dilakukan dengan menggunakan beberapa *scan rate*, semakin cepat *scan rate* maka semakin kecil ukuran *diffusion layer*, sehingga arus yang diamati semakin tinggi (Elgrishi dkk., 2018). Dari hasil pengujian CV, datanya dapat digunakan untuk menghitung *Electrochemical Active Surface Area* (ECSA). ECSA yaitu parameter untuk menganalisis luas aktif sampel secara elektrokimia. Nilai ECSA didapatkan dari Persamaan (3.4).

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (3.4)$$

Dimana C_{dl} merupakan *double layer capacitance* yang diperoleh melalui pengujian CV dan C_s merupakan *specific capacitance* yang menunjukkan kapasitas ideal dari permukaan katalis yang digunakan.

Pengujian selanjutnya adalah *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) merupakan teknik yang digunakan untuk mengamati impedensi yang bergantung pada frekuensi (Hallemans dkk., 2023). Data yang ditampilkan dalam bentuk plot Nyquist, dimana bagian nyata impedensi (Z') diplot pada sumbu X dan bagian imajiner (Z'') diplot pada sumbu y. Semakin kecil semicircle pada plot Nyquist, semakin baik kinerja elektrokatalis karena proses transfer elektron berlangsung dengan lebih cepat (Lazanas & Prodromidis, 2023).