

DEPOSISI LAPISAN TIPIS FOTO KATALIS SENG OKSIDA (ZnO) BERUKURAN NANO DENGAN TEKNIK PENYEMPROTAN DAN APLIKASINYA UNTUK PENDEGRADASI PEWARNA METHYLENE BLUE

Heri Sutanto^{1,*}, Iis Nurhasanah¹, Eko Hidayanto¹, Zaenal Arifin¹

¹ Laboratorium Físika Material, Jurusan Físika, FMIPA- Universitas Diponegoro, Semarang

Tel/Fax : 08156648670 / 024-76480822, E-mail: herisutanto@gmail.com

Abstrak

Material seng oksida (ZnO) adalah salah satu semikonduktor oksida dengan celah pita energi 3,2 eV yang bersifat fotokatalis dapat digunakan untuk mendegradasi polutan berwarna seperti metylene blue (MB). Pada penelitian ini telah berhasil dideposisi lapisan tipis ZnO di atas substrat kaca dengan metode sol-gel teknik penyemprotan/*spray coating*. Gel ZnO 0,5 M disintesis dengan melarutkan *Zinc acetate dehydrate* ke dalam larutan isopropanol dan *monoethanolamine* pada temperatur ruang dengan perbandingan molar dari MEA dan ZnAc yaitu 1:1. Kemudian larutan diaduk menggunakan pengaduk magnetik pada temperatur 70°C selama 30 menit hingga didapatkan gel ZnO yang jernih dan homogen. Gel ZnO diletakkan pada *spray hole* dan disemprotkan pada substrat kaca yang telah dipanasi sampai temperatur 250°C. Lapisan hasil penyemprotan selanjutnya di *sintering* pada temperatur 400°C selama 1 jam. Hasil deposisi lapisan ZnO bersifat transparan dengan nilai transmitansi sebesar 71,4% dan semakin menurun dengan penurunan panjang gelombang yang dikenakan pada lapisan. Hasil pengujian komposisi dengan energy dispersive of X-Ray (EDX) menunjukkan bahwa komposisi seng (Zn) lebih sedikit daripada oksigen (O) dengan perbandingan Zn:O = 46,13% : 53,87%. Hasil uji citra Scanning electron microscopy (SEM) menunjukkan lapisan tipis ZnO mempunyai permukaan yang halus dan homogen dengan ukuran grain sebesar 57 nm dan ketebalan lapisan sebesar 204 nm. Hasil uji ultra violet visibel (UV Vis) spectrophotometer diperoleh nilai celah pita energi ZnO sebesar 3,01 eV. Dari informasi celah pita energi lapisan ZnO ini digunakan untuk aplikasi pendegradasi pewarna MB 100 ppm. Hasil uji aktifitas fotokatalis menunjukkan bahwa lapisan tipis ZnO telah mampu mendegradasi MB 100 ppm hingga 96,5% (menjadi bening) selama 6 jam dibawah iradiasi sinar matahari.

Kata kunci: Foto Katalis, ZnO, Lapisan Tipis, Spray Coating, Methylene Blue

PENDAHULUAN

Saat ini, perkembangan dunia industri sangat pesat dan menyebabkan penurunan kualitas lingkungan khususnya air akibat pencemaran dari limbah industri tersebut. Industri tekstil sering menggunakan pewarna methylene blue (MB) untuk pewarna sutra dan wool. MB ini merupakan senyawa hidrokarbon aromatik yang beracun dan merupakan *dye* kationik dengan daya adsorpsi yang sangat kuat (Palupi, 2006; Arutanti, dkk, 2009). Selain itu, MB bersifat karsinogenik dan mutagenik, sehingga sangat berbahaya jika

limbah pewarna tersebut langsung dibuang ke sungai atau tanah sehingga bisa meresap ke sumur dangkal.

Dalam beberapa dekade ini, semikonduktor oksida fotokatalis mempunyai potensi besar baik pembuatannya maupun aplikasinya yang luas untuk memecahkan masalah lingkungan. Proses fotokatalis menggunakan semikonduktor berstruktur nano adalah salah satu teknologi untuk mengoksidasi senyawa organik seperti pewarna (Allen dkk, 2008). Bahan semikonduktor oksida fotokatalis yang sering

digunakan dalam mendegradasi limbah cair tersebut adalah TiO_2 dan ZnO (Sakthivel dkk, 2003). ZnO memiliki efisiensi fotokatalis lebih tinggi dari TiO_2 karena proses penyerapan sinar UV yang kuat dari spektrum matahari (Tanaka dkk, 2000). Selain itu, ZnO adalah bahan fotokatalis yang efisien untuk proses detoksifikasi limbah air karena menghasilkan H_2O_2 lebih efisien daripada fotokatalis lain (Carraway dkk, 1994; Minamidate dkk, 2010).

Penumbuhan lapisan tipis ZnO telah banyak dilakukan oleh beberapa peneliti dengan berbagai metode antara lain *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD) (Lee dkk, 2004), *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) (Hang-Ju dkk, 2002), *Pulsed-Laser Deposition* (PLD) (Zao dkk, 2005), *Magnetron Sputtering* (Gao dkk, 2004), *Electron Beam Evaporation* (Choi dkk, 2009), dan metode sol-gel dengan teknik *spin coating* dan *spray coating* (Firdaus dkk, 2012). Pembuatan lapisan tipis dengan metode sol-gel memiliki beberapa keuntungan, antara lain biayanya murah, tidak menggunakan ruang dengan kevakuman tinggi, komposisinya homogen, ketebalan lapisan bisa dikontrol dan struktur mikronya cukup baik, sehingga metode ini dapat digunakan sebagai alternatif lain dalam pembuatan lapisan tipis yang murah dan dilakukan pada kondisi tekanan atmosfer (Ceng dkk, 2004).

Dalam penelitian ini, dilakukan deposisi lapisan tipis ZnO di atas substrat kaca preparat menggunakan metode sol-gel dengan teknik *spray coating*. Deposisi lapisan tipis ZnO dilakukan dengan molaritas 0,5M dengan suhu sintering tetap yaitu 400°C . Hasil deposisi selanjutnya dilakukan pengujian sifat mikrostruktur dan optiknya. Selain itu, dilakukan uji aplikasi foto katalis ZnO untuk mendegradasi limbah/polutan pewarna MB dengan variasi lama iradiasi sinar UV matahari.

METODE

Lapisan tipis ZnO dideposisi di atas substrat preparat gelas menggunakan metode sol-gel teknik penyemprotan (*spray-coating*). Sebelum deposisi, substrat gelas dibersihkan dari pengotor organik dengan merendam substrat ke dalam larutan aseton lalu metanol masing-masing selama 5 menit dengan *ultrasonic bath*. Selanjutnya substrat direndam

ke dalam *de-Ionized* (DI) *water* lalu dikeringkan dengan disemprot gas nitrogen.

Sebelum deposisi, gel ZnO disintesis dengan melarutkan *Zinc acetate dehydrate* ke dalam larutan isopropanol dan *monoethanolamine* pada temperatur ruang dengan perbandingan molar dari MEA dan ZnAc yaitu 1:1. Kemudian larutan diaduk menggunakan pengaduk magnetik pada temperatur 70°C selama 30 menit hingga didapatkan larutan yang jernih dan homogen. Selanjutnya gel ZnO diletakkan pada *spray hole* dan disemprotkan pada substrat kaca yang telah dipanasi sampai temperatur 250°C . Lapisan hasil penyemprotan selanjutnya di *sintering* pada temperatur 400°C selama 1 jam.

Untuk mengetahui morfologi permukaan lapisan ZnO hasil deposisi dilakukan dengan uji scanning electron microscopy (SEM). Uji komposisi lapisan dengan energy dispersive spectroscopy (EDS). Uji sifat optik lapisan ZnO dan kemampuan foto degradasi pewarna MB dengan ultra violet visible (UV-Vis) spectro photometer. Uji aplikasi kemampuan foto katalis ZnO dilakukan pada limbah pewarna MB 100 ppm sebanyak 50 ml dengan foto katalis lapisan tipis seluas $10 \times 5 \text{ cm}^2$ dibawah sinar UV matahari.

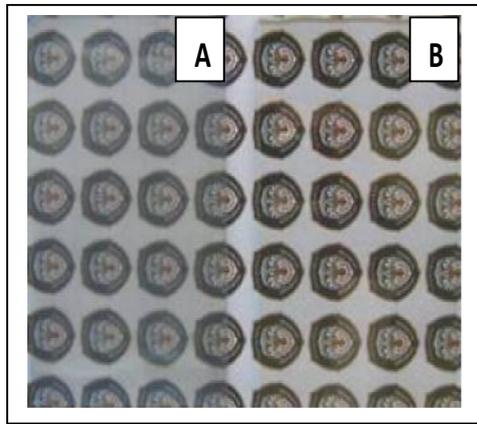
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil deposisi lapisan tipis ZnO dengan teknik penyemprotan seperti ditunjukkan gambar 1. Deposisi lapisan tipis ZnO dengan teknik penyemprotan sederhana telah mampu menghasilkan lapisan tipis yang transparan dan rata.

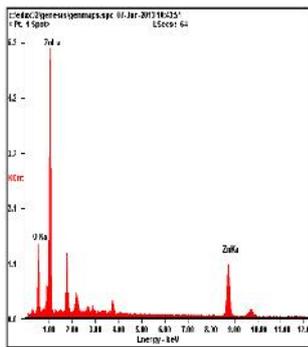
Analisis komposisi atom dari lapisan tipis ZnO menggunakan EDX bertujuan untuk mengetahui komposisi persen atomik atom-atom penyusun lapisan. Hasil uji spektrum EDX lapisan tipis ZnO yang dideposisi di atas substrat kaca dengan temperatur substrat 400°C diperlihatkan pada gambar 2.

Gambar 2 menunjukkan hasil uji komposisi dengan teknik EDX (Energy Dispersive of X-Ray Spectroscopy) dari lapisan ZnO hasil deposisi, dimana sumbu X merupakan energi dispersif dan sumbu Y adalah intensitas pencacahan atom-atom penyusunnya. Hasil uji EDX menunjukkan bahwa atom-atom penyusun lapisan tipis ZnO

pada substrat kaca adalah seng (Zn) dan oksigen (O).



Gambar 1. (a) Substrat kaca yang dilapisi ZnO, (b) Substrat kaca/blank tanpa lapisan.

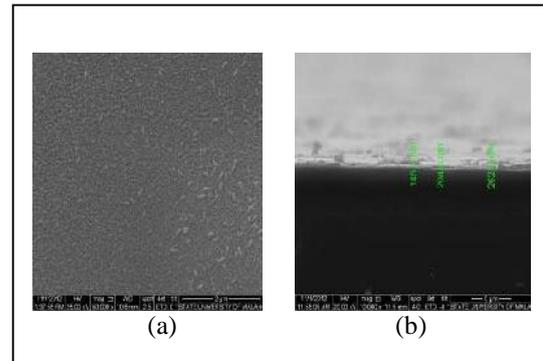


Element	Wt%	At%
OK	22.23	53.87
ZnK	77.77	46.13
Matrix	Correction	ZAF

Gambar 2. Hasil uji komposisi lapisan tipis ZnO dengan EDX.

Pada gambar 2 terlihat bahwa hasil uji komposisi atom lapisan tipis ZnO dalam % At (persen atomik bahan) terdiri dari 46,13% seng (Zn) dan 53,87% oksigen (O). Hasil pengujian EDX ini menunjukkan bahwa lapisan ZnO yang dideposisi di atas substrat kaca mempunyai komposisi atom oksigen (O) yang lebih banyak dari seng (Zn) sehingga tidak stoikiometri yang mengindikasikan bahwa lapisan ZnO hasil deposisi terdapat sejumlah atom impuritas. Semakin stokiometri dari suatu hasil sintesis menunjukkan semakin sedikit atom impuritas didalam bahan tersebut. Hasil penelitian ini juga menginformasikan bahwa metode sol-gel teknik deposisi penyemprotan/spray coating telah realibel digunakan sebagai metode deposisi lapisan tipis dari bahan-bahan berbasis oksida.

Pengujian SEM (Scanning Electron Microscopy) dilakukan untuk mengetahui citra morfologi permukaan dan ketebalan lapisan tipis ZnO. Hasil pengujian SEM dengan perbesaran 50.000× untuk lapisan yang dideposisi diperlihatkan pada gambar 3.

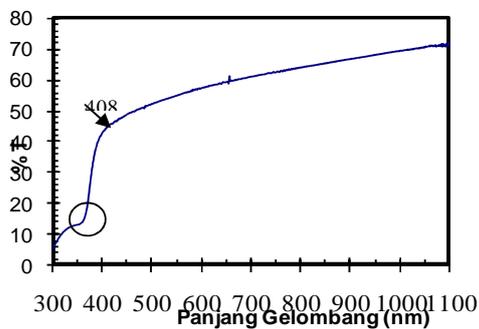


Gambar 3. Citra SEM lapisan tipis ZnO yang dideposisi di atas substrat kaca: (a) Morfologi Permukaan dan (b) Tampang Lintang/Ketebalan.

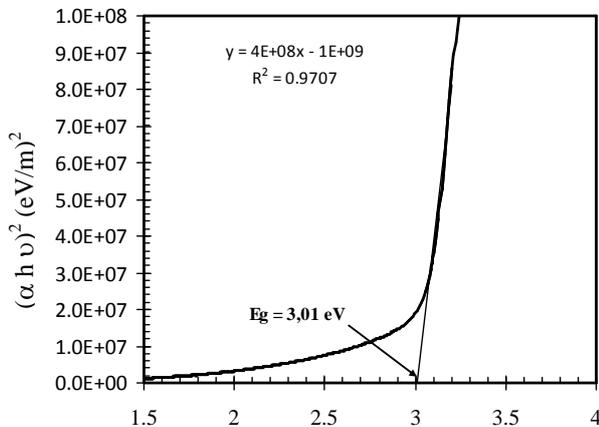
Gambar 3 menunjukkan citra SEM morfologi dari permukaan lapisan tipis ZnO hasil deposisi dengan temperatur permukaan kaca saat penyemprotan sebesar 250°C. Terlihat dari gambar bahwa lapisan ZnO di atas kaca tersusun dari sekumpulan butiran yang berbentuk batang yang halus dan hampir homogen dengan ukuran grain/bulir kristal 57 nm. Hal ini memperlihatkan bahwa ZnO telah berhasil dideposisi dan melapisi permukaan kaca dengan permukaan yang hampir homogen dan halus. Pola keteraturan bulir kristal/grain juga mengindikasikan bahwa sifat mikrostruktur lapisan mempunyai kualitas kristal yang baik. Selain itu dilakukan uji SEM tampang lintang lapisan untuk mengetahui ketebalan lapisan tipis ZnO hasil deposisi dan diperoleh nilai ketebalan lapisan sebesar 204 nm. Hasil uji SEM ini secara keseluruhan menginformasikan bahwa metode sol-gel teknik penyemprotan mampu menghasilkan lapisan ZnO dengan bulir kristal/grain berukuran nano meter dan ketebalan dibawah 1 µm.

Pengujian sifat optik ZnO dilakukan dengan menggunakan alat UV-Vis Spektrofotometer Lamda 25 Perkin Elmer dan dalam rentang panjang gelombang antara 300 nm hingga 1100 nm. Dari pengujian ini akan didapatkan data antara lain nilai transmitansi yang kemudian digunakan dan diolah untuk

mendapatkan nilai dari celah pita energi dari lapisan tipis ZnO hasil deposisi. Transmittansi mula-mula sebesar 71,4% mengindikasikan bahwa lapisan tipis hasil deposisi bersifat transparan (sesuai gambar 1). Hasil pengujian sifat optik (gambar 4a) lapisan tipis ZnO secara umum menunjukkan bahwa transmittansi lapisan tipis semakin menurun dengan penurunan panjang gelombang yang mengenai lapisan ZnO dan terjadi penurunan tajam saat panjang gelombang sebesar 408 nm (tanda panah) mengenai lapisan hingga semakin mengecil pada panjang gelombang sebesar 300 nm.



(a)



(b)

Gambar 4. Hasil uji UV Vis lapisan tipis ZnO : (a) % transmittansi (%T) terhadap panjang gelombang dan (b) Plot $(\alpha h \nu)^2$ vs $h \nu$.

Hal ini menunjukkan terjadi transisi pita ke pita energi yang mengindikasikan serapan energi terjadi pada saat panjang gelombang tersebut. Selain itu dari hasil pengujian sifat

optik diperoleh fenomena trapping elektron pada panjang gelombang ~ 364 nm, seperti ditunjukkan pada lingkaran pada gambar 4a. Fenomena trapping elektron ini diakibatkan karena sebagian energi foton diserap dan digunakan untuk memindahkan elektron-elektron trapping/semantara menuju ke pita konduksi.

Dari pengujian transmittansi ini dapat digunakan untuk menentukan nilai celah pita energi (gambar 4b) dengan menggunakan persamaan:

$$\alpha h \nu = A(h \nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

dengan α adalah koefisien absorpsi, $h \nu$ adalah energi foton (eV) dan A adalah konstanta. Koefisien absorpsi (α) didefinisikan sebagai:

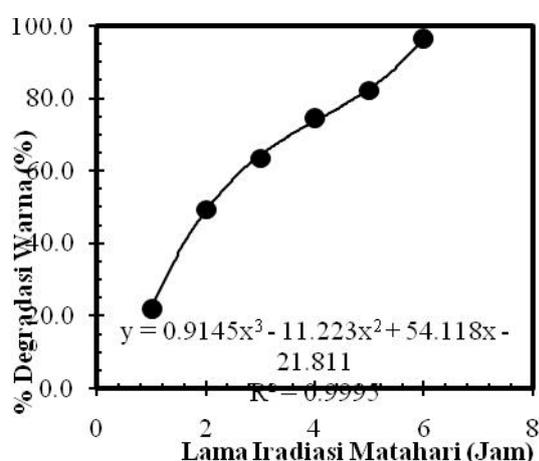
$$\alpha = \frac{2,303A...}{Lc} \quad (2)$$

dengan A adalah konstanta, c adalah konsentrasi larutan (g L^{-1}), L adalah panjang garis edar ($L = 1$ cm). Plot $(\alpha h \nu)^2$ vs $h \nu$ dengan mengekstrapolasi bagian linier dari kurva ke garis absorpsi nol memberikan nilai celah pita energi untuk transisi langsung (Sujana dkk, 2008). Dari plotting grafik diperoleh tersebut diperoleh nilai celah pita energi dari lapisan tipis ZnO hasil deposisi sebesar 3,01 eV. Adanya penurunan nilai celah pita energi lapisan ZnO (referensi E_g ZnO=3,2 eV) dikarenakan komposisi ZnO tidak stokiometrik dan masih terdapat atom impuritas yang menyebabkan transisi pita ke pita energi tidak berada tepat pada pita valensi ke pita konduksi tetapi pada atom impuritas yang bertindak sebagai *shallow donor* (donor dangkal) dan adanya trapping elektron seperti diperoleh dari hasil uji transmittansi lapisan tipis ZnO. Dari hasil nilai celah pita energi ini menunjukkan bahwa lapisan tipis foto katalis ZnO efektif digunakan dalam aplikasi foto degradasi limbah cair berwarna pada rentang panjang gelombang 400 nm sampai 300 nm (yang bersesuaian dengan daerah spektrum ultra violet-UV).

Pengujian reaksi fotokatalis ZnO dilakukan dengan air berwarna *methylene blue* (MB) 100 ppm. Reaksi dilakukan dalam wadah yang berisikan lapisan tipis ZnO 0,5M dengan pemberian larutan *methylene blue* masing-masing 50 ml. Penyinaran dilakukan dibawah

Tabel 1. Nilai Pengujian Foto Degradasi Pewarna MB 100 ppm dengan foto katalis ZnO

Lama iradiasi sinar matahari (jam)	Nilai Absorbansi	% Degradasi
1	0,759	21,9
2	0,493	49,3
3	0,356	63,4
4	0,248	74,5
5	0,174	82,1
6	0,034	96,5



Gambar 5. Hasil uji foto degradasi pewarna MB 100 ppm dengan foto katalis ZnO dengan lama iradiasi sinar matahari.

sinar matahari langsung dengan intensitas rata-rata 83.050 lux dan dilakukan selama 6 jam dan setiap jam dilakukan evaluasi kemampuan foto degradasinya. Cahaya UV dari sinar matahari mampu mengeksitasi elektron dari lapisan ZnO. Eksitasi elektron pada atom penyusun dari pita valensi ke pita konduksi yang akan menghasilkan elektron (e^-), dan menyebabkan adanya kekosongan atau *hole* (h^+) yang dapat berperan sebagai muatan positif. Elektron yang ada pada permukaan semikonduktor akan terjebak dalam hidroksida logam dan dapat bereaksi dengan penangkap elektron yang ada dalam larutan misalnya O_2 , membentuk superoksida ($\cdot O_2^-$) yang akan mereduksi larutan zat warna. Selanjutnya *hole* (h^+) akan bereaksi dengan hidroksida logam yaitu hidroksida oksida zink yang terdapat dalam larutan H_2O

membentuk radikal hidroksil ($\cdot OH$) yang merupakan oksidator kuat untuk mengoksidasi zat warna. Radikal tersebut akan menyerang polutan sehingga polutan yang ada pada zat pewarna MB tersebut akan terdegradasi. Proses eksitasi elektron akan terus berlangsung selama lapisan tipis ZnO disinari cahaya UV sehingga larutan *methylene blue* akan memudar/terdegradasi menjadi jernih. Larutan MB yang terdegradasi tersebut dilakukan pengujian kadar ppm nya pada gelombang 664 nm (hasil uji spektrum larutan MB 100 kontrol) dengan mengukur nilai absorbansi larutan sampel (setelah perlakuan foto aktivitas ZnO). Penentuan % degradasi MB dengan menggunakan persamaan:

$$(\%) \text{ Degradasi} = \frac{[C_o - C_t]}{C_o} \times 100 = \frac{[A_o - A_t]}{A_o} \times 100 \quad (3)$$

dengan C_t dan A_t adalah konsentrasi dan absorbansi pada panjang gelombang 665 nm dari larutan MB 100 ppm setelah iradiasi sinar UV matahari. C_o dan A_o adalah konsentrasi dan absorbansi pada panjang gelombang 665 nm dari larutan MB 100 ppm sebelum iradiasi sinar UV matahari. Hasil pengujian nilai absorbansi larutan MB kontrol adalah $A_o = 0,972$ (sebagai nilai C_o = konsentrasi awal). Hasil pengujian foto degradasi larutan MB dengan foto katalis ZnO ditunjukkan tabel 1 dan gambar 5. Terlihat bahwa semakin lama iradiasi sinar UV matahari mengenai larutan dan katalis ZnO semakin kecil nilai absorbansinya. Hal ini menunjukkan proses pemutusan ikatan-ikatan kimia pada MB terus menerus terjadi yang menyebabkan pewarna MB pudar dan menjadi jernih. Hasil ini juga terlihat pada gambar 5, dimana semakin lama iradiasi UV pada foto katalis ZnO dan larutan

MB semakin tinggi nilai % degradasi warnanya. Diperoleh persamaan lama iradiasi UV sinar matahari terhadap % degradasi pewarna MB yaitu $y = 0,9145x^3 - 11,223x^2 + 54,118x - 21,811$, dengan x = lama iradiasi UV dan y = % degradasi pewarna MB. Lapisan tipis foto katalis ZnO telah mampu mendegradasi MB hingga 96,5% dengan iradiasi sinar UV matahari selama 6 jam.

SIMPULAN

Lapisan tipis foto katalis ZnO telah berhasil dideposisikan di atas substrat gelas preparat menggunakan metode CSD teknik penyemprotan. Lapisan tipis ZnO hasil deposisi bersifat transparan dan mempunyai permukaan yang halus dan homogen dengan ukuran grain 57 nm dan ketebalan lapisan 204 nm. Hasil pengujian EDX menunjukkan bahwa komposisi seng (Zn) lebih sedikit daripada oksigen (O) dengan perbandingan Zn:O = 46,13% : 53,87%. Hasil uji komposisi menunjukkan bahwa lapisan tipis ZnO tidak stokiometrik dan masih terdapat impuritas. Hasil uji UV Vis spectrophotometer diperoleh nilai celah pita energi ZnO sebesar 3,01 eV karena terdapat impuritas dan adanya trapping elektron pada lapisan. Untuk aplikasi pendegradasi limbah pewarna, lapisan tipis foto katalis ZnO ini telah mampu mendegradasi polutan pewarna MB 100 ppm hingga 96,5% (menjadi bening) selama 6 jam dibawah iradiasi sinar matahari.

UCAPAN TERIMAKASIH

Tim penulis / peneliti mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya atas pendanaan riset ini dari DP2M Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan Nasional Republik Indonesia, tahun 2013 dan pihak lain yang membantu dalam berbagai uji analisis baik sampel maupun peralatan pendukung penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

Allen, N.S.et al. 2008, Photocatalytic titania based surfaces: environmental benefits, Polymer Degradation and Stability.1632–1646.

Arutanti, O., Abdullah, M., Khairurrijal, dan Mahfudz, H., 2009, Penjernihan Air Dari Pencemar Organik dengan Proses Fotokatalis pada Permukaan Titanium

Dioksida (TiO₂), Jurnal nanosains dan Nanoteknologi Edisi khusus.

Carraway, E.RA.et al.1994, Photocatalytic oxidation of organic acids on quantum-sized semiconductor colloids. Environmental Science and Technology 28 : 786–793.

Cheng, X.L. 2004, ZnO nano particulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing property. Elsevier Sensor and Actuators B 102: 248-252.

Choi, Won Seok.et al. 2009, Optical and structural properties of ZnO/TiO₂/ZnO multi-layers prepared via electron beam evaporation. Original Research Article Vacuum, 83(5) : 878-882

Firdaus,C.M.dkk. 2012, Characterization of ZnO and ZnO: TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Spray-Spin Coating Technique. Original Research Article Procedia Engineering. 41: 1367-1373

Gao, Wei.et al. 2004, ZnO thin films produced by magnetron sputtering. Original Research Article Ceramics International, 30 (7) : 1155-1159

Hang-Ju. Ko. et al. 2002, A challenge in molecular beam epitaxy of ZnO: control of material properties by interface engineering.Original Research Article Thin Solid Films, 409 (1) : 153-160

Lee,Woong.et al. 2004, Catalyst-free growth of ZnO nanowires by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) and thermal evaporation. Acta Materialia, 52 (13) : 3949-3957

Minamidate, Y.et al. 2010, Synthesis and Characterization of Plate-Like Ceria Particles for Cosmetic Application, Materials Chemistry and Physics 123, Science Direct, 516–520.

Palupi, Endang, 2006. Degradasi methylene blue dengan metoda Fotokatalisis dan fotoelektrokatalisis menggunakan Film TiO₂. Institut Pertanian Bogor: Bogor.

Sakthivel,S.et al. 2003, Solar photocatalytic degradation of azo dye comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and

TiO₂, Solar Energy Materials and Solar Cells. 77 : 65–82.

Zhao, Jun-Liang, et al. 2005, Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD). Original Research Article Journal of Crystal Growth, 276 (3–4) : 507-512.