



ANALISIS MIKROSTRUKTUR LAPISAN TIPIS TiO₂:ZnO YANG DIDEPOSISIKAN DIATAS SUBTRAT KACA DENGAN METODE SPRAY COATING UNTUK DEGRADASI LIMBAH ZAT WARNA

Wilda Amananti^{1*}, Agus Susanto², Ahmad Sunardi³

¹Prodi Farmasi Politeknik Harapan Bersama Tegal

Jl. Mataram No.9, Kel. pesurungan lor, Kel. Pesurungan Lor, Pesurungan Lor,
Margadana, Kota Tegal, Jawa Tengah 52147

amananti_wilda@yahoo.com, agussus@yahoo.com, sunardiahmad@yahoo.co.id

ABSTRACT

TiO₂ is known as a good material candidate for environmental pollutant degradation. A combination of ZnO and TiO₂ in the hope of enhancing the ability of ZnO in degrading the dye liquids. Precursor solutions TiO₂, ZnO and TiO₂: ZnO are deposited using sol-gel method of Spray Coating Technique. Microstructures of TiO₂ and TiO₂: ZnO thin films with and without the ZnO buffer layer were observed using X-Ray Diffraction (XRD). The photocatalyst activity was tested on Direct Blue degradation. The results conclude that TiO₂: ZnO and ZnO thin films can form well above the glass substrate shown by the appearance of peaks of either ZnO or TiO₂. But for TiO₂ thin layers do not mununjukkan good results. The incorporation of TiO₂: ZnO causes a lattice strain on the thin TiO₂: ZnO film resulting in the narrowing of the energy band gap, resulting in increased photocatalytic capability of the thin film. TiO₂: ZnO thin film has better photocatalytic capability than TiO₂ or ZnO thin films.

Keywords: *Photocatalyst, ZnO, TiO₂, microstructure*

PENDAHULUAN

Limbah industri merupakan permasalahan yang terus mendapatkan perhatian oleh masyarakat, perusahaan, bahkan pemerintah karena berdampak buruk pada lingkungan apabila tidak dikelola dengan baik. Limbah industri dapat berupa cairan, padatan maupun gas yang memiliki teknik pengolahan khusus pada setiap jenisnya. Limbah industri memiliki dampak langsung maupun tidak langsung terhadap lingkungan disekitarnya. Limbah industri yang dibuang langsung ke sungai, biasanya berupa limbah cair, akan terakumulasi di laut sehingga menyebabkan sumber air baku di kota-kota besar tercemar (Prihatin, 2013).

Teknologi pengolahan limbah cair baik secara biologi, kimia, fisika maupun kombinasi antara ketiga proses tersebut dapat digunakan untuk mengolah limbah cair. Beberapa metode penghilangan warna yang ada dalam limbah cair telah banyak dilakukan, diantaranya dengan fotokatalis semikonduktor. Metode ini banyak menarik para peneliti karena berpotensi besar untuk memecahkan masalah lingkungan terutama masalah limbah cair (Tian dkk, 2009).

TiO₂ dikenal sebagai material yang baik untuk degradasi polutan lingkungan karena aktivitas fotokatalitisnya tinggi, tidak beracun dan stabil dalam larutan air serta biaya yang relatif rendah (Tian, dkk., 2009; Firdaus, dkk., 2012). TiO₂

dalam bentuk serbuk dirasa tidak efisien karena serbuk TiO_2 sulit dilakukan pemisahan dari larutan zat yang didegradasi, sehingga dapat menimbulkan limbah baru. Kelemahan tersebut dapat diatasi dengan cara melapiskan partikel TiO_2 pada media transparan. Lapisan tipis lebih mudah dalam penyimpanan dan aplikasinya dalam berbagai tempat, karena lapisan tahan gores dan tidak bisa larut dalam air maupun gas.

Penggunaan material TiO_2 dalam bentuk lapisan tipis juga masih ditemukan kendala-kendala dalam aplikasinya untuk fotokatalis yaitu terjadinya reaksi rekombinasi yang sangat cepat, sehingga proses fotodegradasi yang terjadi di permukaan fotokatalis TiO_2 tidak dapat berkerja secara maksimal (Diebold, 2003). Laju rekombinasi TiO_2 dapat diturunkan melalui perpaduan antara TiO_2 dengan suatu oksida lain sebagai suatu komposit. Salah satu oksida yang banyak digunakan sebagai komposit adalah ZnO karena penyerapan optik di daerah ultraviolet dengan celah pita energi hampir sama dengan TiO_2 (Tian, dkk., 2009).

Dalam penelitian ini, dilakukan kombinasi antara ZnO dan TiO_2 dengan harapan dapat meningkatkan kemampuan ZnO dalam mendegradasi polutan limbah cair zat warna. Lapisan tipis $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ dideposisikan pada substrat kaca menggunakan metode spray-coating dengan rasio volume antara ZnO dan TiO_2 adalah 50%:50%. Lapisan tipis yang dihasilkan diuji untuk aplikasi degradasi polutan limbah cair zat warna. serta mengkaji pula perbedaan sifat optis dan mikrostruktur pada lapisan $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$.

METODE PENELITIAN

A. Tahapan Penelitian

Secara umum, penelitian dilakukan dalam 4 tahap. Tahap pertama yaitu proses pembuatan larutan prekursor TiO_2 , ZnO , $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$. Tahap kedua yaitu proses deposisi larutan prekursor TiO_2 ,

ZnO , $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ pada substrat kaca. Tahap ketiga yaitu karakterisasi sifat optik $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$. Tahap keempat yaitu pengujian

kemampuan fotokatalitik lapisan tipis $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$. Tahap kelima yaitu pengolahan data dan analisis.

B. Proses Pembuatan Larutan Prekursor $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$

Proses pembuatan larutan prekursor $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ diawali dengan membuat larutan prekursor ZnO dan larutan prekursor TiO_2 menggunakan metode *sol-gel*, kemudian mencampurkan larutan prekursor ZnO dengan TiO_2 dengan variasi rasio volume yang telah ditentukan. Larutan prekursor ZnO dibuat dengan cara melarutkan *Zinc acetate dehydrate* ($\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kedalam *isopropanol* ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) lalu diaduk dengan *magnetic stirrer* pada temperatur 70°C kemudian ditambahkan *monoethanolamine* ($\text{MEA}:\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ H_2) dengan cara titrasi. Larutan diaduk selama 30 menit hingga didapatkan larutan yang jernih dan homogeny. Pembuatan larutan prekursor TiO_2 yaitu; *Titanium Tetraisopropoxide* ($\text{TTiP}:\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) pekat dilarutkan kedalam *isopropanol* ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) dan diaduk dengan *magnetic stirrer* sehingga didapatkan larutan TTiP encer 0,5 M. Kemudian TTiP encer 0,5 M dimasukkan kedalam *ethanol* dengan cara titrasi dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 0,5 jam. Disisi lain, H_2O dan *Acetic acid glacial* dilarutkan dalam *ethanol* sampai homogen dan dititrasi ke dalam larutan yang sebelumnya dan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu kamar selama 1 jam sehingga didapatkan larutan prekursor TiO_2 yang bening.

C. Proses Deposisi Larutan TiO_2 , ZnO , $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$

Proses deposisi larutan prekursor TiO_2 , ZnO , $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ diatas substrat kaca menggunakan teknik *spray coating*. Sebelum proses deposisi, substrat kaca dibersihkan terlebih dahulu dengan

metode RCA (*Radio Corporation of America*) yaitu kaca dicuci dengan aseton, kemudian dengan metanol masing-masing selama 5 menit dengan sistem pencuci ultrasonik untuk menghilangkan pengotor organik seperti lemak dan minyak. Selanjutnya kaca dicuci dengan *DI water* (*deionized water*) selama 5 menit dengan pencuci ultrasonik dan dikeringkan dengan kompresor. Substrat kaca yang telah kering diletakkan di atas *hotplate* pada temperatur 400°C selama 5 menit. Substrat kaca yang telah dipanaskan di-*spray coating* pada jarak 15 cm hingga didapatkan lapisan tipis $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ pada substrat kaca. Kemudian dilakukan proses *annealing* pada temperatur 450°C selama 2 jam menggunakan *furnace*.

D. Karakterisasi Mikrostruktur Lapisan Tipis TiO_2 , ZnO dan $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$

Karakterisasi lapisan tipis TiO_2 , ZnO , $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ meliputi Karakterisasi mikrostruktur lapisan tipis $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ meliputi karakterisasi struktur kristal menggunakan XRD.

E. Pengujian Kemampuan Fotokatalitik Lapisan Tipis $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$

Proses pengujian kemampuan fotokatalitik lapisan tipis $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ dilakukan terhadap zat warna *Direct Blue 71*. zat warna *Direct Blue 71* dengan volume 25 ml, dimasukkan di dalam wadah yang telah berisi lapisan tipis $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ dengan perbandingan volume 100%:0%, 50%:50% dan 0%:100%. Selanjutnya dilakukan uji fotodegradasi dengan disinari menggunakan cahaya dari lampu UV 30 Watt selama 5 jam dalam UV-reaktor. Kemudian sampel dikarakterisasi menggunakan UV-Vis 1240 SA (*Ultraviolet-Visible*) untuk mengetahui absorbansi zat warna dari hasil fotodegradasi zat warna.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Lapisan tipis ZnO , $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ dan TiO_2 telah dideposisikan diatas substrat kaca dengan teknik *spray coating*. Secara umum, penelitian dilakukan dalam 4

tahap. Tahap pertama yaitu proses pembuatan larutan prekursor ZnO dan TiO_2 . Tahap kedua yaitu proses deposisi larutan prekursor ZnO , $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ dan TiO_2 pada substrat kaca. Setelah lapisan tipis ZnO , $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ dan TiO_2 terbentuk, tahap ketiga adalah karakterisasi lapisan tipis menggunakan XRD untuk mengetahui struktur kristal, Tahap keempat yaitu pengujian kemampuan fotokatalitik lapisan tipis ZnO , $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ dan TiO_2 .

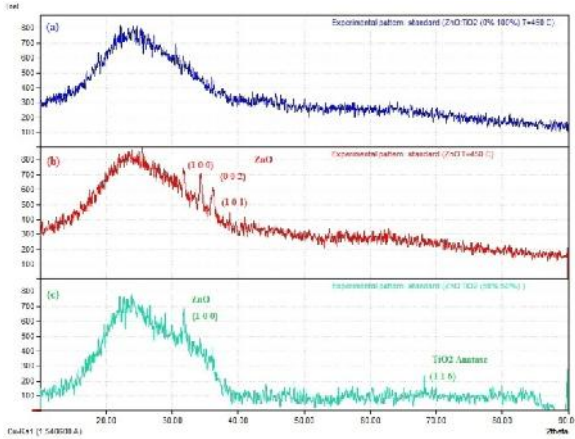
A. Struktur kristal Lapisan Tipis TiO_2 , ZnO , dan $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$

Struktur kristal lapisan tipis yang terbentuk diamati dari hasil pengujian XRD. Gambar 1 menunjukkan pola XRD lapisan tipis TiO_2 (a), ZnO , (b) dan $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ (c) yang dideposisikan di atas substrat kaca. Puncak (100) pada sudut $31,72^{\circ}$, puncak (002) pada sudut $34,33^{\circ}$ dan puncak (101) pada sudut $36,22^{\circ}$ terdapat pada lapisan tipis ZnO . Masing-masing puncak diamati sebagai fase ZnO dengan bentuk struktur kristal heksagonal wurtzite.

Berbeda dengan lapisan tipis ZnO , hasil pengukuran XRD lapisan tipis TiO_2 menunjukkan bahwa tidak ditemukannya puncak kristal TiO_2 . Kristal lapisan tipis TiO_2 sulit terbentuk diatas substrat kaca. Hal tersebut ditunjukkan dengan adanya fase-fase amorf pada lapisan tipis TiO_2 .

Lapisan tipis TiO_2 terdiri dari 4 jenis struktur kristal yaitu rutil, anatase, brookite dan amorf. Mikrostruktur dan sifat dari lapisan tipis tergantung pada parameter deposisi yang dilakukan yang mana akan mempengaruhi pertumbuhan fase kristal yang dihasilkan. Lapisan tipis TiO_2 yang dibuat dengan electron beam evaporation hanya akan menghasilkan struktur kristal anatase, rutil dan amorf. Fase TiO_2 anatase terkadang ditemukan pada suhu substrat diatas 523°K . Fase TiO_2 anatase dan rutil terkadang dapat terbentuk pada suhu diatas 583°K . Dibawah suhu tersebut umumnya menghasilkan fase

almorf .(Manoj, 2012) Fase kristal TiO₂ tidak terbentuk disebabkan parameter suhu deposisi dan anealing pada lapisan tipis TiO₂ yaitu 450°C.



Gambar 1 pola XRD lapisan tipis TiO₂ (a), ZnO (b) ZnO:TiO₂ (c) yang dideposisikan di atas substrat kaca.

Hasil penelitian yang dilakukan oleh Rusmidah Ali menunjukkan bahwa fase kristal TiO₂ anatase akan muncul ketika di deposisi pada suhu 600°C. (Ali, 2008).

Puncak (100) dan puncak (116) diamati pada lapisan tipis TiO₂:ZnO. Masing-masing puncak diamati sebagai fase ZnO pada sudut 32,12° dan fase TiO₂ pada sudut 70°. Ukuran krital dapat dilihat pada tabel 1 yang dihitung dari pola XRD menggunakan Persamaan Scherrer:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dimana D adalah ukuran kristal, λ adalah panjang gelombang dari radisai X ray (CuK = 1.5406 Å), B adalah full width at half-maximum (FWHM), dan θ adalah sudut posisi puncak difraksi Kristal. Ukuran kristal ZnO pada lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis TiO₂:ZnO. 54,02 nm dan 45,67 nm.

Tabel 1 Ukuran Kristal lapisan tipis TiO₂ ZnO, TiO₂:ZnO.

Sampel	Fase	Ukuran Kristal (nm)
TiO ₂	TiO ₂	-
ZnO	ZnO	54,02
ZnO : TiO ₂	ZnO	45,67
	TiO ₂	23,09

Pada penelitian ini ukuran kristal tidak terlalu berpengaruh pada perubahan celah pita energi. Pengaruh perubahan celah pita energi yang disebabkan oleh berubahnya ukuran kristal hanya berlaku untuk material dengan ukuran jari-jari atom $R < 2$ nm (Marotti, dkk.,2006), sedangkan pada penelitian ini besarnya ukuran kristal mencapai 25-100nm. Oleh sebab itu pengecilah celah pita energi yang teramati disebabkan adanya *stress* kisi.

Konstanta kisi ZnO yang pada lapisan tipis ZnO:TiO₂ pada penelitian ini, $a = 0,3209$ nm $c = 0,52100$ nm yang mana lebih besar dari pada nilai kontanta kisi standar $a_0 = 0,32200$ nm dan $c_0 = 0,52000$ yang artinya kisi pada ZnO mengalami regangan kisi baik pada arah sumbu a maupun sumbu c. Tabel 2 menunjukkan parameter kisi dan regangan kisi lapisan tipis TiO₂, ZnO, TiO₂:ZnO. Tabel 2 Parameter kisi dan regangan kisi lapisan tipis TiO₂, ZnO, TiO₂:ZnO

Sampel	Fase	Parameter kisi		Regangan Kisi	
		a (nm)	c (nm)	a	c
TiO ₂	TiO ₂				
ZnO	ZnO	0,32550	0,5221	0,00643	0,00386
ZnO :	ZnO	0,3209	0,52100	0,00104	0,00192
	TiO ₂				

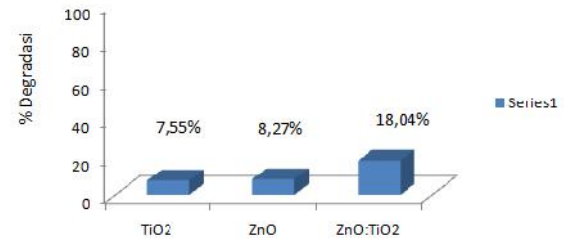
Adanya regangan kisi akan menyebabkan perubahan pada celah pita energi. perubahan celah pita energi semikonduktor dapat terjadi karena stress residual dalam film, *tensile stress* (regangan kisi) akan menghasilkan penyempitan celah pita energi dan *strain compressive* akan menyebabkan pelebaran celah pita energi (Zhao, dkk., 2003), sehingga pengecilan celah pita energi yang terjadi pada penelitian ini akibat regangan kisi

Kemampuan Fotokatalis Lapisan Tipis TiO₂, ZnO, TiO₂:ZnO

Pengujian fotodegradasi zat warna *Direct blue 71* 10 ppm dilakukan untuk mengetahui kemampuan aktivitas fotokatalis lapisan TiO₂, ZnO, TiO₂:ZnO yang dideposisikan di atas substrat kaca. Fotodegradasi *Direct blue 71* dilakukan menggunakan dari lampu UV 30 Watt selama 1 jam dalam UV-reaktor. Gambar 4.4 menunjukkan grafik degradasi pada masing-masing sampel. Hasil yang diperoleh dari penelitian menunjukkan bahwa lapisan tipis TiO₂, ZnO, TiO₂:ZnO memiliki kemampuan fotokatalis untuk mendegradasi (mereduksi) polutan zat warna.

Kenaikan degradasi tertinggi di peroleh untuk lapisan tipis TiO₂: ZnO yang dideposisikan di atas substrat kaca. Hasil tersebut mengindikasikan bahwa lapisan penyangga ZnO memiliki pengaruh yang besar terhadap aktivitas fotokatalis TiO₂. Hal itu terjadi karena struktur kristal pada lapisan tipis TiO₂: ZnO dapat terbentuk dengan baik di atas substrat kaca. Penambahan ZnO pada TiO₂ menyebabkan terjadinya regangan kisi baik pada arah sumbu a maupun sumbu c yang menyebabkan menyempitnya celah pita energi.

Penurunan celah pita energi dapat mengurangi energi minimum yang diperlukan untuk eksitasi elektron (Firdaus, dkk., 2012) sehingga lebih banyak rentang energi yang dapat



Gambar 2 Degradasi lapisan tipis TiO₂, ZnO, TiO₂:ZnO untuk *Direct Blue 71* selama 1 jam

digunakan untuk menghasilkan pasangan elektron dan *hole*.

Meskipun TiO₂ dan ZnO memiliki celah pita yang hampir sama, tetapi penggunaan kombinasi keduanya dapat memodifikasi proses migrasi *electron dan hole*. Pita valensi dari TiO₂ terdiri atas orbital *s* dan di pita konduksi terdiri orbital *d*, yang mengakibatkan *elektron* di pita konduksi cenderung mudah untuk berekombinasi kembali. Kombinasi dengan ZnO akan mengurangi tingkat rekombinasi karena pita valensi dari ZnO terdiri atas orbital *d* sedangkan di pita konduksi terdiri atas orbital *sp*. Ketika lapisan tipis TiO₂ dikompositkan ZnO diradiasi oleh cahaya, tidak hanya TiO₂ yang terlibat dalam proses fotokatalis, tetapi juga ZnO. Peningkatan degradasi pada lapisan tipis TiO₂: ZnO yang dideposisikan di atas substrat kaca juga disebabkan adanya perbedaan mikrostruktur. lapisan tipis TiO₂: ZnO memiliki mikrostruktur yang lebih baik dari pada lapisan tipis TiO₂ yang dideposisikan di atas substrat kaca.

KESIMPULAN

Lapisan tipis TiO₂, ZnO dan TiO₂:ZnO telah berhasil dideposisikan di atas substrat kaca dengan metode *spray coating*.

Pengujian mikrostruktur dan aktivitas fotokatalis memberikan kesimpulan bahwa lapisan tipis TiO₂:ZnO dan ZnO dapat terbentuk dengan baik di atas substrat kaca yang ditunjukkan dengan munculnya puncak-puncak baik ZnO ataupun TiO₂. Namun untuk lapisan tipis TiO₂ tidak menunjukkan hasil yang baik. Hal ini disebabkan kurang tingginya suhu pendeposisian pada TiO₂. Penggabungan TiO₂:ZnO menyebabkan adanya regangan kisi pada lapisan tipis TiO₂:ZnO yang mengakibatkan mengecilnya celah pita energi dari lapisan tipis yang berakibat pula meningkatnya kemampuan fotokatalis dari lapisan tipis. Lapisan tipis TiO₂:ZnO yang ditumbuhkan di atas substrat kaca memiliki kemampuan fotokatalis yang lebih baik daripada lapisan tipis TiO₂ maupun ZnO.

DAFTAR PUSTAKA

- Ali, M., dan Hassan, S.H., 2008, *Degradation Studies on Paraquat And Malathion Using TiO₂/ZnO Based Photocatalyst*. The Malaysian Journal of sciences Vol. 12 No 1
- Diebold, U., 2003, *The Surface Science of Titanium Dioxide*. Surface science reports 48 52-229
- Firdaus, C.M., Rizam, M.S.B.S., Rusop, M. dan Hidayah, S.R., 2012, *Characterization of ZnO and ZnO:TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Spray-Spin Coating Technique*. Procedia Engineering 41 1367 – 1373.
- Manoj, P.K., Koshy, P., Vaidyan., V.K. 2012. *Transparent anatase titania films: A critical study on optical properties*. Progress in Natural Science:Materials International; 22(2):79–85
- Marotti, R.E., Giorgi, P., Machado, G. dan Dalchiele, E.A., 2006, *Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different Temperatures*. Solar Energy Materials & Solar Cells 90 2356–2361.
- Prihatin, R.B., 2013, *Problema Air Bersih di Perkotaan*, Pusat Pengkajian Pengolahan Data dan Informasi: Jakarta
- Tian, J., Chen L., Yin Y., Wang X, Dai J., Zhu Z., Liu X, dan Wu P, 2009. Photocatalyst of TiO₂/ZnO Nano Composite Film: Preparation, Characterization, and Photodegradation Activity of Methyl Orange. Surface & Coatings Technology 204 205–214.
- Tian, J., Wang J., Dai J., Wang X., dan Yin Y, 2009. N-Doped TiO₂/ZnO Composite Powder and Its Photocatalytic Performance for Degradation of Methyl Orange. Surface & Coatings Technology 204 723–730.
- Zhang, W., Zhao J., Liu Z., Zhaojun L, dan Fu Z, 2010. Influence of Growth Temperature of TiO₂ Buffer on Structure and PL Properties of ZnO Films. Applied Surface Science 256 4423–4425.