



# PROSIDING

SEMINAR NASIONAL

*DIPONEGORO PHYSICS 1<sup>st</sup> CONFERENCE*

GEOTHERMAL DEVELOPMENT FOR RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY

EDITOR :

Prof. Dr. Wahyu Setia Budi, MS

Ir. Hernowo Danusaputro, M.T

Ir. Ainie Khuriati R.S., DEA

Dr. V. Gunawan SK

Dr. Eng. Hendri Widiyandari, M.Si

**ISBN : 978-602-18940-1-9**

JURUSAN FISIKA  
FAKULTAS SAINS DAN MATEMATIKA  
UNIVERSITAS DIPONEGORO  
9 NOVEMBER 2013

**FM 04**

**KAJIAN SIFAT OPTIK LAPISAN TIPIS FOTOKATALIS NANO  
KOMPOSIT ZNO/TIO<sub>2</sub> YANG DIDEPOSISI DI ATAS KACA DENGAN  
METODE SOL-GEL**

**Mukhidin<sup>1</sup>, Heri Sutanto<sup>2\*</sup>, Iis Nurhasanah<sup>2</sup>**

<sup>1)</sup>Prodi Magister Ilmu Fisika, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro.

<sup>2)</sup>Laboratorium Fisika Material, Jurusan Fisika, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas  
Diponegoro

\* E-mail: herisutanto@undip.ac.id

**Abstrak.**

Telah berhasil dideposisi lapisan tipis nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> di atas substrat kaca dengan metode sol-gel. Lapisan Tipis nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> dibuat dengan memvariasi volume larutan TiO<sub>2</sub> dari 0-100% terhadap larutan ZnO. Deposisi lapisan tipis dilakukan dengan cara disemprotkan di atas kaca pada temperatur 250°C selama 15 menit. Hasil deposisi diuji sifat optiknya dengan UV Vis spektrofotometer. Peningkatan konsentrasi TiO<sub>2</sub> menyebabkan lapisan tipis yang terbentuk menjadi lebih transparan atau menurunkan nilai absorbansinya lapisan nano komposit hasil deposisi. Semakin besar konsentrasi TiO<sub>2</sub> menyebabkan penurunan nilai celah pita energinya. Diperoleh besarnya nilai celah pita energi lapisan tipis ZnO:TiO<sub>2</sub> antara 2,82 eV - 3,02 eV. Nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> dengan perbandingan 50%:50% menghasilkan sifat optik yang kurang baik. Hasil pengujian foto aktivitas foto katalis nano komposit menunjukkan bahwa limbah pewarna methylene blue lebih efektif didominasi oleh mayoritas ZnO sedangkan penambahan TiO<sub>2</sub> menyebabkan lapisan mempunyai kemampuan foto degradasi rendah.

**Kata kunci:** Nano komposit, sol-gel, Foto katalis, ZnO:TiO<sub>2</sub>, celah pita energi.

**PENDAHULUAN**

Selama beberapa dekade terakhir, fotokatalis semikonduktor menjadi lebih menarik para peneliti karena berpotensi besar untuk memecahkan masalah lingkungan. Di antara berbagai semikonduktor yang digunakan salah satunya yaitu titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) yang dikenal sebagai fotokatalis yang baik untuk degradasi kontaminan lingkungan karena aktivitas fotokatalis tinggi, tidak adanya toksisitas, biaya yang relatif rendah, dan stabilitas kimia yang sangat baik dalam berbagai kondisi. Ketika

diterangi dengan sumber cahaya yang tepat, fotokatalis TiO<sub>2</sub> menghasilkan pasangan *electron-hole* untuk memulai serangkaian reaksi kimia yang akhirnya dapat mendegradasi polutan [8,9]. Namun film tipis TiO<sub>2</sub> mempunyai dua kelemahan selama proses fotokatalitik yaitu penggunaan spektrum sinar matahari yang rendah dan tingkat rekombinasi *electron-hole* yang relatif tinggi. Selain itu semikonduktor seperti *Zinc oxide* (ZnO) juga merupakan semikonduktor yang penting dan telah menarik penelitian ilmiah sebagai bahan yang sangat menarik karena sifat unik

seperti stabilitas kimia yang tinggi, sifat listrik yang baik, transmitansi cahaya tinggi, dapat melapisi substrat dengan sangat baik dan kuat, bersifat optik dan *piezoelektrik* serta harganya murah [4]. ZnO dan TiO<sub>2</sub> berstruktur nano telah menunjukkan banyak aplikasi sebagai bahan penginderaan gas, film antistatik, fotokatalis [3,5,6,10] dan pelapis antireflektif dalam sel surya [1,4]. Sejak TiO<sub>2</sub> dan ZnO memiliki sifat yang sangat baik dan memiliki energi *band gap* yang sama, kelemahan ini dapat dimungkinkan diatasi dengan komposit kedua nano semikonduktor untuk meningkatkan efisiensi fotokatalitik [2].

Beberapa peneliti telah mensintesis nanokomposit melalui berbagai metode, termasuk deposisi hidrolisis, termal deposisi uap kimia, frekuensi radio magnetron sputtering, spray pirolisis, dan metode sol-gel [7]. Namun metode deposisi lapisan tipis dengan *sol gel* mempunyai keuntungan-keuntungan daripada teknik-teknik lain yaitu homogenitas dan keseragaman film yang diperoleh, kontrol komposisi yang mudah, kemungkinan mempersiapkan campuran oksida logam dengan cara yang dapat diprediksi, deposisi area yang luas, efektivitas biaya dan lain-lain [4]. Oleh karena itu metode ini digunakan untuk mensintesis lapisan tipis nano komposit TiO<sub>2</sub>/ZnO yang kemudian diaplikasikan untuk mendegradasi pewarna *methylene blue*.

## EKSPERIMEN

Dalam penelitian ini, lapisan tipis nano komposit ZnO/TiO<sub>2</sub> dibuat dengan menggunakan metode sol-gel yang dideposisikan di atas substrat kaca. Larutan ZnO dibuat dengan melarutkan *Zinc acetate dehydrate* (Zn(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) ke dalam larutan *isopropanol* ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH) lalu diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu 70°C dan ditambahkan *monoethanolamine* (MEA: HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) dengan cara titrasi.

Pengadukan selama 30 menit hingga didapatkan larutan yang jernih dan homogen. Larutan TiO<sub>2</sub> dibuat dengan melarutkan *Asam Nitrat* (HNO<sub>3</sub>) dan *Aqua Bides* (H<sub>2</sub>O) dilarutkan kedalam larutan *isopropanol* ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH) dan diaduk dengan *magnetic stirrer*. Kemudian *Titanium Tetraisoproxide* (TTiP: Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) dimasukkan kedalam larutan tersebut dengan cara titrasi. Pengadukan dilakukan selama 1 jam pada suhu kamar hingga didapatkan larutan yang homogen.

Larutan ZnO/TiO<sub>2</sub> dibuat dengan cara pengadukan larutan TiO<sub>2</sub> dengan *magnetic stirrer* dan dimasukkan larutan ZnO secara perlahan. Kemudian tambahkan *Tetraethyl Orthosilicate* (TEOS: Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) sebanyak 2% dari volume larutan dengan cara titrasi. Pengadukan dilakukan selama 3 jam pada suhu kamar hingga didapatkan larutan yang homogen.

Proses deposisi lapisan tipis ZnO/TiO<sub>2</sub> diatas substrat kaca menggunakan teknik *spray coating*. Sebelum proses deposisi, substrat kaca dibersihkan terlebih dahulu dengan larutan *Aceton* (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) dan dibilas dengan *Aqua Bides* (H<sub>2</sub>O) dan keringkan dengan tisu. Lalu kaca diletakkan diatas *hotplate* dan dispray pada suhu 250°C dengan larutan ZnO/TiO<sub>2</sub>. Kemudian dilakukan proses *annealing* pada temperatur 450°C selama 2 jam menggunakan *furnace*. Lapisan tipis ZnO/TiO<sub>2</sub> diaplikasikan pada pewarna *methylene blue*. Sedangkan untuk mengetahui sifat optik lapisan tipis ZnO/TiO<sub>2</sub> dilakukan pengujian dengan UV/VIS Spectrometer.

## HASIL DAN DISKUSI

Pengujian sifat optik nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> dilakukan dengan menggunakan alat UV-Vis Spektrofotometer Lamda 25 Perkin Elmer dan dalam rentang panjang gelombang antara 200 nm hingga 800 nm, seperti ditunjukkan gambar 1. Hasil pengujian absorbansi menunjukkan bahwa saat lapisan

berupa ZnO nilai absorbansi menunjukkan nilai yang tinggi dan terjadi kenaikan serapan berkas sinar pada panjang gelombang 410 nm. Ini menunjukkan bahwa terjadi transisi pita ke pita optik dimana energi serapan tersebut bersesuaian dengan celah pita energi lapisan. Secara umum penggantian atom ZnO dengan TiO<sub>2</sub> menyebabkan penurunan nilai absorbansi lapisan dan terjadi pergeseran titik awal penyerapan yang berada pada panjang gelombang lebih dari 410 nm. Penurunan nilai absorbansi ini menunjukkan bahwa lapisan lebih transparan. Pergeseran ini mengindikasikan terjadinya pergeseran nilai celah pita energi dari lapisan hasil deposisi. Dari pengujian absorbansi ini akan didapatkan data antara lain nilai absorbansi terhadap panjang gelombang yang kemudian digunakan dan diolah untuk mendapatkan nilai dari celah pita energi dari lapisan tipis nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> hasil deposisi. dengan menggunakan persamaan:

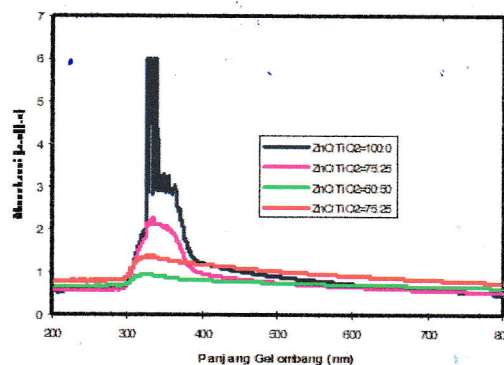
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

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

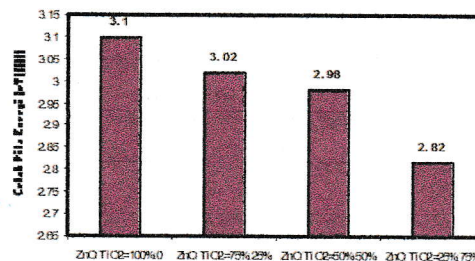
$$\alpha = \frac{2,303A\rho}{Lc} \quad (2)$$

dengan A adalah konstanta, c adalah konsentrasi larutan (g L<sup>-1</sup>), 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. Adanya penurunan nilai celah pita energi lapisan ZnO (referensi E<sub>g</sub> 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 transmisi lapisan tipis ZnO. Hasil penentuan celah pita energi dari lapisan nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> seperti ditunjukkan gambar 2. Dari grafik terlihat bahwa terjadi penurunan nilai celah pita energi dengan kenaikan komposisi TiO<sub>2</sub> pada larutan yang digunakan dalam

pembuatan lapisan tipis nano komposit tersebut.



**GAMBAR 1.** Hasil pengujian sifat optik lapisan tipis nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> dengan berbagai perbandingan volume.



**GAMBAR 2.** Hasil penentuan nilai celah pita energi dari lapisan tipis nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> dengan berbagai perbandingan volume.

Pengujian reaksi fotokatalis nano komposit ZnO dilakukan dengan air pewarna *methylene blue* (MB) 10 ppm. Reaksi dilakukan dalam wadah yang berisikan lapisan tipis nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> pada berbagai perbandingan volume larutan 0,5M dengan pemberian larutan *methylene blue* masing-masing 50 ml. Penyinaran dilakukan dibawah sinar matahari langsung dan dilakukan selama 2 jam. Cahaya UV dari sinar matahari mampu mengeksitasi elektron dari lapisan ZnO:TiO<sub>2</sub>. Eksitasi elektron pada atom penyusun dari pita valensi ke pita konduksi yang akan menghasilkan elektron (e<sup>-</sup>), 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 ( $O_2^-$ ) 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:TiO<sub>2</sub> disinari cahaya UV sehingga larutan *methylene blue* akan memudar/terdegradasi menjadi jernih. Larutan MB yang terdegradasi tersebut dilakukan pengujian kadar ppm nya pada gelombang 663 nm (hasil uji spektrum larutan kontrol MB 10 ppm) dengan mengukur nilai absorbansi larutan sampel (setelah perlakuan foto aktivitas ZnO:TiO<sub>2</sub>). Penentuan % degradasi MB dengan menggunakan persamaan:

$$(\%) \text{ Degradasi} = [C_0 - C_t] / C_0 \times 100$$

**TABEL 1.** Pengujian aktivitas foto katalis nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> pada degradasi pewarna metilen biru (MB) 10 ppm dengan radiasi sinar matahari selama 2 jam.

Sampel	ABS	% Degradasi
Kontrol MB 10 ppm	0,747	0
ZnO : TiO <sub>2</sub> = 100% : 0%	0,014	98,1
ZnO : TiO <sub>2</sub> = 85% : 15%	0,153	79,5
ZnO : TiO <sub>2</sub> = 75% : 25%	0,111	85,1
ZnO : TiO <sub>2</sub> = 65% : 35%	0,061	91,8
ZnO : TiO <sub>2</sub> = 50% : 50%	0,107	85,7
ZnO : TiO <sub>2</sub> = 25% : 75%	0,112	85
ZnO : TiO <sub>2</sub> = 0% : 100%	0,09	88

## KESIMPULAN

Lapisan tipis foto katalis nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> telah berhasil dideposisikan di atas substrat gelas preparat menggunakan metode sol-gel. Hasil uji UV Vis spectrophotometer diperoleh nilai celah pita energi ZnO sebesar 3,1 eV dan semakin menurun dengan keanikan penambahan atau penggantian % ZnO dengan %TiO<sub>2</sub>. Pola absorbansi pada nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> =

$$= [A_0 - A_t] / A_0 \times 100 \quad (3)$$

dengan  $C_t$  dan  $A_t$  adalah konsentrasi dan absorbansi pada panjang gelombang 663 nm dari larutan MB 100 ppm setelah iradiasi sinar UV matahari.  $C_0$  dan  $A_0$  adalah konsentrasi dan absorbansi pada panjang gelombang 663 nm dari larutan MB 10 ppm sebelum iradiasi sinar UV matahari. Hasil pengujian foto aktivitas lapisan tipis nano komposit seperti ditampilkan pada tabel 1.

Dari hasil pengujian menunjukkan bahwa kemampuan foto degradasi pewarna pada lapisan ZnO lebih tinggi daripada lapisan TiO<sub>2</sub>. Hal ini berkaitan dengan pola sifat optik ZnO yang lebih baik dan mempunyai nilai celah pita energi yang tinggi dari pada TiO<sub>2</sub> dan nano kompositnya. Penggantian atom Zn oleh Ti dalam pembuatan nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> menyebabkan penurunan kemampuan aktivitas foto degradasi lapisan hasil deposisi. Hal ini berkaitan erat dengan mikrostruktur lapisan dimana penambahan atau penggantian atom tertentu dapat mengakibatkan ketidakteraturan atom-atom penyusun suatu lapisan (dapat dilihat dari pola serapan/absoransi lapisan saat komposisi ZnO:TiO<sub>2</sub> = 50% : 50% kenaikan serapannya cenderung landai).

50% : 50% menunjukkan adanya trapping elektron pada lapisan. Untuk aplikasi pendegradasi limbah pewarna, lapisan tipis foto katalis ZnO mempunyai foto aktivitas lebih tinggi daripada TiO<sub>2</sub> dibawah penyinaran sinar matahari langsung selama 2 jam. Kemampuan foto degradasi pada nano komposit ZnO:TiO<sub>2</sub> tertinggi sebesar 91,8% diperoleh pada perbandingan komposisi ZnO:TiO<sub>2</sub> = 65% : 35%.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

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.

#### REFERENSI

1. Chou, Chuen-Shii, Feng-Cheng Chou, Jhe-Yuan Kang. 2012. *Preparation of ZnO-coated TiO<sub>2</sub> electrodes using dip coating and their applications in dye-sensitized solar cells*, Powder Technology 215-216 38-45
2. Firdaus, C.M., M.S.B.Shah Rizam, M.Rusop, S.Rahmatul Hidayah. 2012. *Characterization of ZnO and ZnO: TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Spray-Spin Coating Technique*. Procedia Engineering 41 1367 - 1373
3. Hamdy, Mohamed S., Patrick Nickelsa, Islam H. Abd-Elmaksood, Hang Zhou, E.H. El-Mossalamy, Abdulrahman O. Alyoubi, Stephen Lynchb, Arokia Nathan, Geoff Thornton. 2012. *Parameters controlling the photocatalytic performance of ZnO/Hombikat TiO<sub>2</sub> composites*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 228 1- 7
4. Ivanova, T., A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen. 2011. *Preparation and Characterization of ZnO-TiO<sub>2</sub> Films Obtained by Sol-gel Method*, Journal of Non-Crystalline Solids 375 2840-2845
5. Konyar, Mehmet, H. Cengiz Yatmaz, Koray Öztürk. 2012. *Sintering temperature effect on photocatalytic efficiencies of ZnO/TiO<sub>2</sub> composite plates*, Applied Surface Science 258 7440- 7447
6. Liao, Yichuan, Changsheng Xie, Yuan Liu, Hao Chen, Huayao Li, Jun Wu. 2012. *Comparison on photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO<sub>2</sub>, ZnO and their composite*, Ceramics International 38 4437-4444
7. Moradi, Sharam, Parvis Aberoomand-Azar, Sanaz Raeis-Farshid, Saeed Abedini-Khorrami, Mohammad Hadi Givianrad. 2012. *The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposite*. Journal of Saudi Chemical Society
8. Tian, Jintao, Lijuan Chen, Yansheng Yin, Xin Wang, Jinhui Dai, Zhibin Zhu, Xiaoyun Liu, Pingwei Wu. 2009. *Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/ZnO nano composite film: Preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange*, Surface & Coatings Technology
9. Wang, Jianfei, Wen Mi, Jintao Tian ., Jinhui Dai, Xin Wang, Xiaoyun Liu. 2013. *Effect of calcinations of TiO<sub>2</sub>/ZnO composite powder at high temperature*

*on photodegradation of methyl orange*, Composites: Part B 45 758-767

10. Zhu, Huayue, Ru Jiang, Yongqian Fu, Yujiang Guan, Jun Yao, Ling Xiao, Guangming Zeng. 2012. *Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO<sub>2</sub>/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation*, Desalination 286 41-48