Youngster Physics Journal ***ISSN: 2302 - 7371***
Vol. 6, No. 3, Juli 2017, Hal. 242- 248

Deposisi, karakterisasi sifat optik dan uji degradasi *Db71* pada lapisan tipis Zno:Co konsentrasi tinggi

Ahmad Pradana, Heri Sutanto, dan Eko Hidayanto
Departemen Fisika, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro, Semarang
Email : ahmadpradana@st.fisika.undip.ac.id

ABSTRACT

A thin layer of ZnO:Co was deposited on a glass substrate using a spray coating method with the addition of Co doping variations of 5%, 10%, 15%, 20% and 25%. The ZnO:Co thin film is further used to degrade the Direct Blue 71 dye solution under sunlight irradiation. ZnO:Co solution was synthesized by dissolving Zinc acetate dehydrate (ZnAc) *into isopropanol and then added monoethanolamine* (MEA) *and cobalt nitrate at room temperature with concentration of* ZnAc *0.3M and molar ratio of MEA and ZnAc of 1:1. Then the stirred solution used a magnetic stirrer at a temperature of 70°C for 30 minutes to obtain a clear and homogeneous gel. Gel ZnO:Co is placed on a spray hole and then sprayed on a heated glass substrate at 400°C. The optical properties of the ZnO:Co coating were characterized using UV-Vis spectroscopy. The results showed that the addition of Co doping on a thin layer of ZnO resulted in an increasingly high absorbance in the Co doping sample at a concentration of 15%. In addition, the greater concentration of Co will decrease the value of the energy band gap. The results of photodegradation test of Direct Blue 71 dye solution on ZnO:Co photocatalyst were able to degrade dye by 16% of entire samples .*

Keywords*: Photocatalyst, Thin film ZnO:Co, Spray Coating, Direct Blue 71*

ABSTRAK

Telah berhasil dilakukan deposisi lapisan tipis ZnO:Co di atas substrat kaca menggunakan metode spray coating dengan penambahan variasi doping Co sebesar 5%, 10%, 15%, 20% dan 25%. Lapisan tipis ZnO:Co selanjutnya digunakan untuk mendegradasi larutan zat warna Direct Blue 71 dibawah iradiasi sinar matahari. Larutan ZnO:Co disentesis dengan melarutkan Zinc acetate dehydrate (ZnAc) ke dalam isopropanol lalu ditambahkan monoethanolamine (MEA) dan cobalt nitrat pada temperatur ruang dengan konsentrasi dari ZnAc 0,3 M dan perbandingan molar dari MEA dan ZnAc yaitu 1:1. Kemudian larutan diaduk menggunakan magnetic stirrer pada temperatur 70°C selama 30 menit hingga didapatkan gel yang jernih dan homogen. Gel ZnO:Co diletakkan pada spray hole dan kemudian disemprotkan pada substrat kaca yang telah dipanasi pada temperatur 400°C. Sifat optik lapisan tipis ZnO:Co dikarakterisasi menggunakan spektroskopi UV-Vis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan doping Co pada lapisan tipis ZnO menghasilkan absorbansi yang cenderung meningkat pada sampel doping Co pada konsentrasi 15%. Selain itu, semakin besar penambahan konsentrasi Co akan memperkecil nilai celah pita energinya. Hasil pengujian fotodegradasi larutan zat warna Direct Blue 71 pada fotokatalis ZnO:Co mampu mendegradasi zat warna sebesar 16% pada semua sampel.

Kata kunci *: Fotokatalis, Lapisan Tipis ZnO:Co, Spray Coating, Direct Blue 71*

PENDAHULUAN

Seiring meningkatnya aktivitas perkembangan industri tekstil saat ini, secara tidak langsung berdampak pada penurunan kualitas lingkungan khususnya kualitas air yang tercemar dalam proses kegiatan produksi industri tersebut. Pada umumnya sebagian besar industri tekstil banyak menggunakan zat pewarna di dalam proses pewarnaan

produksinya. Salah satu zat warna yang digunakan antara lain *Direct Blue 71*. Hal ini sangat berbahaya apabila limbah zat pewarna tersebut langsung dibuang ke dalam sungai tanpa adanya pengolahan limbah terlebih dahulu, karena limbah tersebut akan menjadi limbah yang tidak ramah lingkungan serta akan sulit terdegradasi secara alami.

Salah satu teknologi yang digunakan untuk mengatasi permasalahan limbah pewarna adalah penggunaan fotokatalis semikonduktor. Fotokatalis umumnya akan mengubah energi cahaya menjadi energi kimia dan dalam prosesnya tersebut akan menghasilkan radikal hidroksil yang akan bereaksi redoks dengan senyawa organik (polutan), sehingga air kembali jernih karena terpisahkan dari limbah cair [1]. Bahan semikonduktor yang sering digunakan untuk mendegradasi limbah cair antara lain TiO_2 dan ZnO [2]. Namun ZnO memiliki keuntungan dibandingkan dengan TiO_2, karena ZnO mampu menyerap spektrum matahari dan kuantum cahaya yang lebih baik [3].

ZnO merupakan bahan semikonduktor tipe-n dengan celah pita sebesar 3,37 eV dan energi ikat sebesar 60 MeV [4]. Dalam beberapa tahun terakhir, ZnO adalah material yang banyak diaplikasikan pada berbagai hal, diantaranya sel surya, laser diode, laser ultraviolet, *thin film*, tranduser piezoelektrik dan sensor gas [5]. Selain itu, ZnO merupakan bahan fotokatalis yang efektif dalam proses detoksifikasi limbah cair karena dapat menghasilkan H_2O_2 yang lebih efisien dibandingkan dengan bahan fotokatalis lainnya [6, 7]. Namun ZnO juga memiliki kelemahan yaitu hanya bisa diinisiasi pada sinar UV [8].

Beberapa upaya untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik adalah melalui pemberian doping dengan logam atau non logam atau membentuk komposit seperti semikonduktor/semikonduktor,semikonduktor/polimer atau semikonduktor/metal. Lapisan tipis ZnO yang didoping dengan elemen tertentu dapat mengoptimalkan sifat listrik maupun sifat optisnya. Beberapa metode yang dilakukan untuk deposisi lapisan tipis, seperti *pulsed laser deposition* (PLD) [9], *spray pyrolysis* [10], *metal oxide chemical vapour deposition* (MOCVD) [11] dan *sol gel* [12].

Dalam penelitian sebelumnya, telah menjelaskan tentang struktur, sifat listrik dan sifat optis dari lapisan tipis ZnO yang dipengaruhi oleh parameter deposisi serta pemberian doping seperti Al, Ag, Cu, Ga, Y, Mn dan sebagainya. Modifikasi semikonduktor dengan logam mulia seperti *Cobalt* (Co) telah menarik perhatian yang signifikan karena atom-atom logam tersebut dapat meningkatkan proses reduksi dan proses degradasi fotokatalitik. Penambahan *Cobalt* (Co) pada lapisan tipis ZnO dapat menurunkan celah pita energi (*band gap*) sehingga dapat bekerja pada cahaya tampak hingga panjang gelombang 550 nm, sehingga dapat mengurangi efisiensi energi [13]. Hal ini dikarenakan *Cobalt* dapat bertindak sebagai penyerap untuk mengumpulkan fotoelektron yang dihasilkan dari pita konduksi ZnO [14].

Dalam penelitian ini, dilakukan deposisi lapisan tipis ZnO:Co menggunakan metode *spray coating* dengan penambahan doping Co sebesar 5%, 10%, 15%, 20% dan 25% pada suhu *annealing* 450^{o}C selama 1 jam. penelitian ini diharapkan dapat menghasilkan lapisan tipis ZnO:Co dengan nilai celah pita energi yang sesuai untuk memaksimalkan kemampuan fotokatalis lapisan tipis ZnO:Co terhadap degradasi zat pewarna *Direct Blue 71*. Besarnya konsentrasi Co akan divariasikan untuk dapat mengamati pengaruhnya terhadap perubahan karakteristik sifat optis lapisan tipis ZnO:Co.

METODE PENELITIAN

Penelitian dilakukan melalui 4 tahap, yaitu: proses pembuatan sol gel ZnO:Co, proses pelapisan ZnO:Co pada substrat kaca, karakterisasi lapisan tipis ZnO:Co menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan pengujian fotokatalis degradasi zat pewarna

Direct Blue 71 menggunakan lapisan tipis ZnO:Co serta pengujian zat pewarna *Direct Blue 71* hasil degradasi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis.

Proses pembuatan gel ZnO serta ZnO:Co dilakukan dengan menggunakan metode *sol gel*. Mekanisme pembuatan gel tersebut yaitu, *Zinc acetate dhyhdrate* (ZnAc) dilarutkan ke dalam isopropanol dan *monoethanolamine* (MEA) pada temperatur ruang dengan konsentrasi ruang 0,3 M. dengan perbandingan molar dari MEA dan ZnAc yaitu 1:1. Kemudian larutan diaduk menggunakan pengaduk magnetik pada temperatur 70^{o}C selama 30 menit, lalu ditambahkan pendoping Co dan proses pengadukan dilanjutkan hingga didapatkan gel yang homogen.

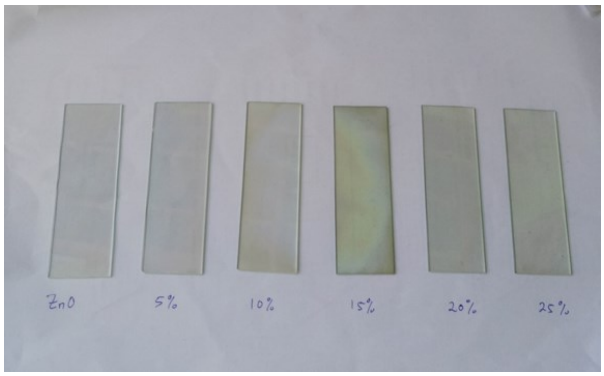
Proses deposisi lapisan tipis ZnO dan ZnO:Co di atas substrat kaca menggunakan metode *spray coating*. Sebelum proses deposisi, substrat kaca dibersihkan terlebih dahulu menggunakan aceton, metanol dan aquabides dengan cara dibilas. Kaca diletakkan pada *hotplate* dengan diberi temperatur 450^{o}C. Setelah proses deposisi lapisan dengan menggunakan metode *spray coating*, lapisan didiamkan selama 1 jam pada temperatur ruang.

Pengujian sifat optik lapisan tipis ZnO dan ZnO:Co dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis (*Ultra Violet-Visible*) dengan rentang panjang gelombang antara 200-800 nm untuk mengetahui nilai transmitansi dan absorbansi setelah itu dianalisis untuk mendapatkan nilai celah pita energi pada masing-masing lapisan tipis.

Pengujian degradasi larutan zat warna *Direct Blue 71* dilakukan dibawah iradiasi sinar matahari langsung. Larutan ditaruh di wadah masing-masing 40 mL untuk lapisan tipis ZnO:Co 0%, 5%, 10%, 15%, 20% dan 25%. Kemudian sampel di uji pada tiap 30 menit sampai 90 menit. kemudian sampel dikarakterisasi dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui kemampuan fotodegradasi larutan zat pewarna *Direct Blue 71*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

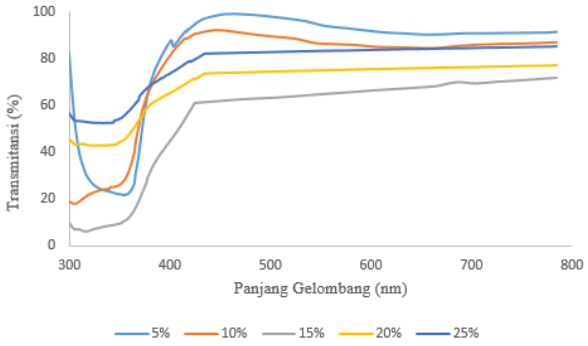
Pembuatan deposisi lapisan tipis ZnO:Co dilakukan di atas substrat kaca menggunakan metode *spray coating* dengan variasi doping Co sebesar 5%, 10%, 15%, 20% dan 25%. Hasil deposisi lapisan tipis ZnO:Co dapat ditunjukkan pada Gambar 1. Terlihat bahwa substrat kaca yang terlapisi lapisan tipis ZnO:Co menunjukkan ketebalan yang semakin tinggi hingga variasi doping Co pada 15%. Ketebalan lapisan tipis akan memberikan pengaruh terhadap beberapa sifat optik pada material, seperti absorbansi, konstanta peredam dan transmitansi [15].



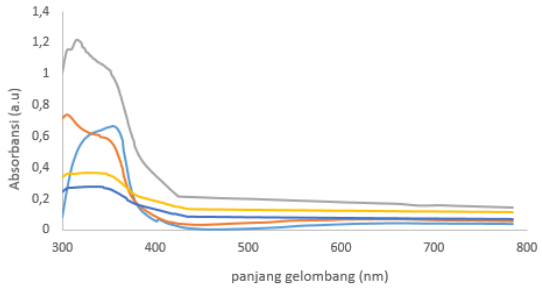
Gambar 1. Lapisan tipis ZnO:Co yang dideposisi pada substrat kaca dengan variasi doping Co 5%, 10%, 15%, 20% dan 25%

Gambar 2 menunjukkan bahwa lapisan tipis ZnO:Co terjadi penurunan nilai transmitansi dari lapisan ZnO hingga pada lapisan ZnO yang disubsitusi Co sebesar 15% dan kemudian mengalami peningkatan nilai transmitansi pada konsentrasi Co yang lebih tinggi dari 15%. Penurunan nilai transmitansi pada konsentrasi Co 5% sampai 15% dimungkinkan bahwa atom-atom dari Co berhasil menggantikan atom-atom dari Zn. Selain itu tampak pula bahwa pada konsentrasi Co 15% memiliki tampilan fisik transparansi yang lebih rendah. hal ini sesuai dengan teori yang menyatakan bahwa semakin tidak transparan suatu lapisan maka nilai absorbansi

akan semakin meningkat dan nilai transmitansi semakin kecil[16].

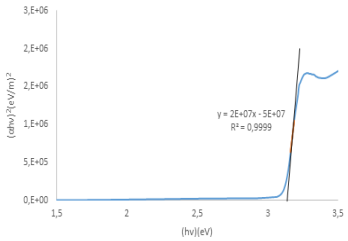


Gambar 2. Transmitansi UV-Vis lapisan tipis ZnO:Co dengan variasi doping Co

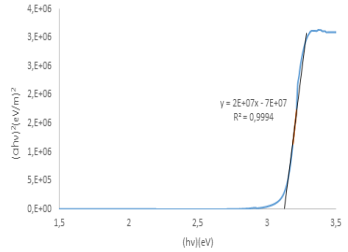


Gambar 3. Absorbansi UV-Vis lapisan tipis ZnO:Co dengan variasi doping Co

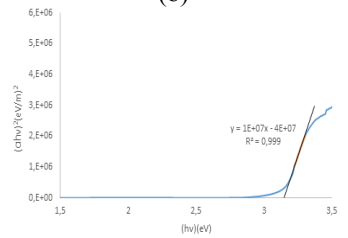
Gambar 3 menunjukkan bahwa spektrum absorbansi pada lapisan tipis ZnO:Co mengalami pergeseran tepi absorbansi yang bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih besar (*red shift*), hal ini dapat dimungkinkan dari pengaruh jari-jari atom Co yang masuk ke dalam ZnO dimana jari-jari atom Co^{2+} sebesar 0,72 Å dan jari-jari atom Zn^{2+} 0,74Å [17]. Selain itu, kenaikan tepi absorpsi mengindikasikan bahwa sampel yang terbentuk memiliki kualitas kristalin yang tinggi [18].



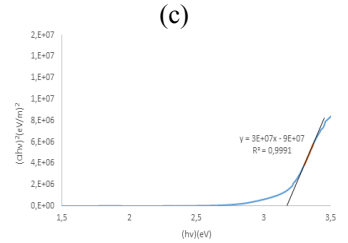
(a)



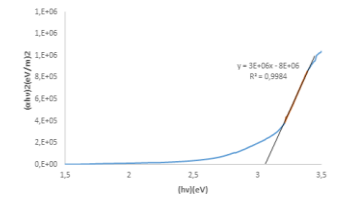
(b)



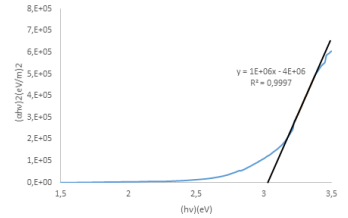
(c)



(d)



(e)

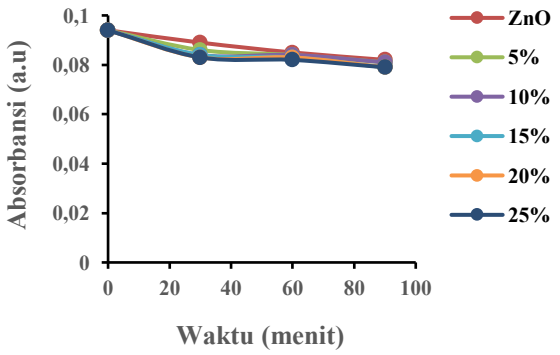


(f)

Gambar 4. Plot $(\alpha hv)^2$ vs *hv* lapisan tipis ZnO:Co

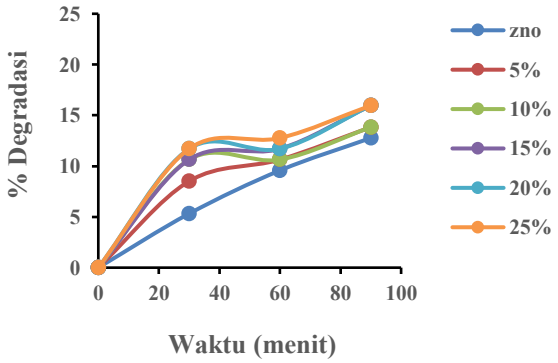
Celah pita energi pada lapisan tipis ZnO:Co dianalisis dengan menggunakan metode Tauc's plot yaitu dengan ekstrapolasi linier dari grafik $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ ditunjukkan pada Gambar 4. Gambar 4 menunjukkan bahwa nilai celah pita energi pada lapisan tipis ZnO tanpa doping yaitu sebesar 3,11 eV. Sedangkan nilai celah pita energi pada lapisan tipis ZnO:Co 5%, 10%, 15%, 20% dan 25% yaitu sebesar 3,10, 3,12, 3,12, 3,03 dan 3,01 eV. Dari hasil yang didapat bahwa terjadi kenaikan nilai celah pita energi pada lapisan tipis ZnO:Co dengan doping Co 10% dan 15%, namun pada penambahan doping Co 20% dan 25% terjadi penurunan kembali pada nilai celah pita tersebut. Perbedaan nilai celah pita pada lapisan tipis ZnO:Co tersebut dipengaruhi oleh adanya substitusi ion Co pada kisi Zn [19].

Pengujian fotodegradasi dilakukan untuk mengetahui kemampuan aktivitas dari fotokatalis ZnO:Co terhadap larutan zat warna *Direct Blue 71*. Pengujian fotodegradasi larutan zat warna *Direct Blue 71* dilakukan di bawah iradiasi sinar matahari langsung. Hasil pengujian fotodegradasi larutan *Direct Blue 71* dengan fotokatalis ZnO:Co dapat ditunjukkan pada Gambar 5.



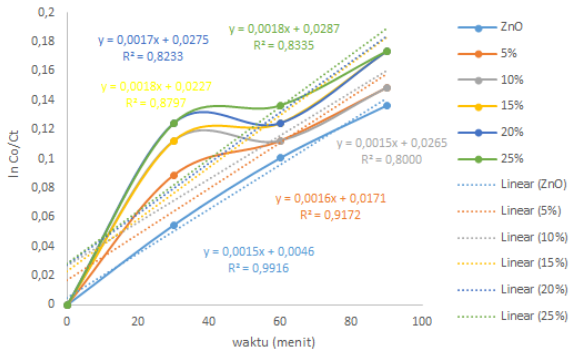
Gambar 5. Fotokatalitik degradasi zat warna *Direct Blue* 71

Gambar 5 menunjukkan bahwa terjadi penurunan larutan zat warna *Direct Blue* 71 seiring lamanya waktu menggunakan iradiasi sinar UV matahari. Penurunan larutan dapat disebabkan karena pada saat larutan (zat warna dan fotokatalis) diberikan iradiasi sinar UV matahari langsung dengan energi yang lebih besar dari nilai celah pita energi maka akan mengakibatkan terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi ke konduksi. Eksitasi elektron tersebut mengakibatkan terbentuknya gugus radikal yang dapat memecah larutan zat warna sehingga terjadi penurunan larutan [20].



Gambar 6. Efisiensi fotokatalitik lapisan tipis ZnO:Co

Gambar 6 menunjukkan persentase dari pengaruh variasi doping Co pada ZnO terhadap lama waktu degradasi. Dapat terlihat bahwa pada menit ke-90 dengan doping Co sebesar 15% hingga 25% menghasilkan efisiensi yang sama yaitu berkisar 16% lebih besar dibandingkan dengan menggunakan sampel ZnO tanpa doping yang hanya menghasilkan efisiensi sebesar 12%. Hal ini menunjukkan bahwa dengan penambahan doping Co 15% telah mencapai kemampuan maksimal dari ion Co dalam membantu menurunkan larutan. Nilai laju fotodegradasi larutan zat warna Direct Blue 71 dapat ditunjukkan pada Gambar 7. Gambar 7 menunjukkan kinetik fotodegradasi menggunakan persamaan laju kinetik orde 1. Laju fotodegradasi dibuat dengan menghubungkan antara lama waktu penyinaran dan konsentrasi zat warna yang tersisa di dalam larutan. Hasil nilai dari laju fotodegradasi untuk tiap-tiap sampel dari doping Co 0% hingga 25% didapatkan yaitu sekitar 0,0013, 0,0014, 0,0014, 0,0017, 0,0017 dan 0,0018 ppm/menit.



Gambar 7. Kinetik fotodegradasi dengan variasi konsentrasi Co

KESIMPULAN

Hasil-hasil penelitian yang telah didapat memberikan kesimpulan bahwa lapisan tipis ZnO doping Cobalt (ZnO:Co) telah berhasil dideposisi di atas substrat kaca menggunakan metode *spray coating* dengan penambahan doping Co sebesar 5%, 10%, 15%, 20% dan 25%. Penambahan konsentrasi Co yang didoping lapisan tipis ZnO menghasilkan absorbansi lapisan tipis hasil deposisi yang cenderung meningkat dan terjadi pada sampel dengan doping Co 15%. Hasil pengujian celah pita energi menunjukkan secara umum dengan penambahan doping Co akan memperkecil celah pita energinya. Pengujian fotodegradasi lapisan tipis ZnO:Co pada larutan zat warna Direct Blue 71 menunjukkan bahwa fotokatalis ZnO:Co mampu mendegradasi zat warna sebesar 16% pada semua sampel.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Dr. Heri Sutanto, M.Si selaku dosen pembimbing I dan Bapak Dr. Eng. Eko Hidayanto, M.Si selaku dosen pembimbing II yang selalu membimbing penulis dalam menyelesaikan penelitian tugas akhir ini. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi atas sebagian pendanaan dalam program Hibah Kompetisi 2017 yang telah diberikan untuk mendukung penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Miyake, M., Takayuki, M., Shunsuke, N., dan Yoshikazu, K. (2015) *Water Treatment Efficary of Various Metal Oxide Semiconductors for Photocatalytic Ozonation Under UV and Visible Light Irradiation*, Chemical Engineering Journal 264, Hal. 221-229.

[2] Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., dan Murugesan, V. (2003) *Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO_2, Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol, 77, Hal. 65-82.

[3] Hutabarat, R. (2012) *Sintesis dan Karakteristik Fotokatalis Fe^{2+}-ZnO Berbasis Zeolit Alam*, Skripsi, Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok.

[4] Duan, L., Lin, B., Zhang, W., Zhang, S., DAN Fu, Z. (2006) *Enhancement of Ultraviolet Emissions From ZnO Films by Ag Doping*, Opto-Elektronics Review. Vol.22, Hal. 68-76.

[5] Tarwal, N.L., dan Patil, P.S. (2011) *Enhanced Photoelectrochemical Performance of Ag-ZnO Thin Films Synthesized by Spray Pyrolysis Technique Electrochimica*, Acta Vol. 56, Hal. 6510-6516.

[6] Carraway, E.R., Hoffman, A.J., dan Hoffman, M.R. (1994) *Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum Sized Semiconductor Colloids*. Environmetal Science and Tecnology Vol. 28, Hal. 786-793.

[7] Minamidate, Y., Yin, S., dan Sato, T. (2010) *Synthesis and Charaterization of Plate-Like Ceria Particles for Cosmetic Application*, Materials Chemistry and Physic, Vol. 123, Hal. 516-520.

[8] Zhang, X., Dong, S., Zhou, X., Yan, L., Chen, G., Dong, S., dan Zhou, S. (2015) *A Facile One-Pot Synthesis Of Er-Al Co-Doped ZnO Nanoparticles With Enhanced Photocatalytic Performance Under Visible Light,* Materials Letters, Vol. 143, Hal. 312-314.

[9] Li, Q.Y., Wang, J., Liu, W., Kong dan B.Ye (2014), *Structural and Magnetic Properties in Mn-Doped ZnO Films Prepared by Pulsed-Laser Deposition*, Applied Surface Science, Vol. 289, Hal. 42-46.

[10] Vijayalakshimi, S., Ventakarai, S., Subramanian, M., dan Jayavel, R. (2008) *Physical Properties of Zinc Doped Thin Oxide Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique*, J. Phys. D: Appl. Phys, Vol. 41, Hal. (035505)1-7.

[11] Biethan, J.P., Sirkeli, V.P., Considine, L., Nedoglo, D.D., Pavlidis, D., dan Hartnagal, H.L. (2012) *Photoluminescence Study of ZnO Nano Structures Grown on Silicon by MOCVD*, Mater. Sci. Eng, :B, Vol. 177, Hal. 594-599.

[12] Sutanto, H., Nurhasanah, I., dan Hidayanto, E. (2014) *Effect of Mn Concentration on Magnetic and Structural Properties of GaN:Mn Deposited on Silicon Substrate Using Chemical Solution Deposition Method*, Romanian Journal of Materials, Vol. 44 (3), Hal. 298-303.

[13] Reddy, S.B., Reddy, S.V., Reddy, K.N., dan Kumari, P.J. (2013) *Synthesis, Structural, Optical Properties and Anti Bacterial Activity of Co-Doped (Ag,Co) ZnO Nanoparticles*, International Science Congress Association Vol. 1, Hal. 11-20.

[14] Kumar, S., Song, T.K., Gautam, S., Chae, K.H., Kim, S.S., dan Jang, K.W. (2015) *Structural, Magnetic andElectronic Structure Properties of Co Doped ZnO Nanoparticles*, Materials Research Bulletin Vol. 66, Hal. 76-82.

[15] Maddu, A., dkk (2010) *Pengaruh Ketebalan Terhadap Sifat Optik Lapisan Semikonduktor Cu_2O yang Dideposisikan Dengan Metode Chemical Bath Deposition*, Pusat Penelitian Fisika-Lipi, Departemen Fisika –FMipa, Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Darmaga, Indonesia.

[16] Trimuda, G.E, dan Maddu, A. (2010) *Pengaruh Ketebalan Terhadap Sifat Optik Lapisan Semikonduktor Cu_2O Yang Dideposisikan Dengan Metode Chemical Bath Deposition (CBD)*, Jurnal Ilmu Pengetahuan dan Teknologi TELAAH. Vol.28.

[17] Ahrens, L.H. (1952) *Ionic Radii of The Element*, Geochimics et Coemochimica Acta, Vol. 2, Hal. 155-169.

[18] Osman, G., Sadik, G., Omer, B., dan Serkan, C. (2005) *Structural, Optical and Conducting Properties of Crystaline ZnO:Co Thin Film Grown by Reactive Electron Beam Deposition*. Hal. 90-95

[19] Benramache, S., Temam, H.B., Arif, A., dan Belahssen, O. (2014) *Correlation Between The Structural and Optical Properties of Co Doped ZnO Thin Film Prepared at Different Film Thickness*, Optik Vol. 125, Hal. 1816-1820.

[20] Hariharan. C. (2006) *Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water by ZnO Nanoparticles*. Vol. 304, Hal. 55-61.