PENGARUH KONSENTRASI NAOH TERHADAP STRUKTUR, MORFOLOGI DAN SIFAT FOTOKATALIS SENG OKSIDA TERDOPING ATOM ALUMINIUM

ARIF BAGUS PRAKOSO^{1,†}, RESTI DWI AGUSTINI¹, ANNISA APRILIA^{1,2}, SRI SURYANINGSIH^{1,2}, LUSI SAFRIANI^{1,2}, AYI BAHTIAR^{1,2}

¹Program Studi Sarjana Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran

Jl. Raya Bandung-Sumedang KM.21 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat, Telp. 022-7796014 ²Departemen Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung-Sumedang KM.2121 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat, Telp. 022-7796014

Abstrak. Sifat fotokatalitik dimiliki oleh berbagai bahan semikonduktor berbasis logam oksida, salah satunya seng oksida (ZnO). Penambahan atom logam sebagai doping untuk meningkatkan sifat optoelektronik telah banyak diteliti, salah satunya dengan penambahan atom aluminium (Al). Sifat optoelektronik dari ZnO-Al tidak hanya dipengaruhi oleh konsentrasi dan jenis dopan, tetapi berkaitan pula dengan proses sintesis/pembuatan. Salah satu metode sintesis yang mudah dan sederhana adalah metode solgel (berbasis larutan kimia). Pada metode ini, penambahan katalisator diperlukan untuk mengontrol proses reaksi yang dapat memengaruhi ukuran dan morfologi partikel yang dihasilkan. Oleh sebab itu, dalam penelitian ini dilakukan sintesis partikel ZnO-Al dengan variasi konsentrasi katalisator NaOH yang berbeda. Untuk mengetahui pengaruh NaOH terhadap sifat fisis Al-ZnO, beberapa jenis karakterisasi dilakukan meliputi karakteristik morfologi, struktur dan sifat optik. Karakterisasi TEM dan SEM menunjukkan bahwa morofologi seluruh sampel nanosphere dengan struktur kristal wurtzit heksagonal. Partikel Al-ZnO memiliki ukuran yang semakin besar untuk konsentrasi NaOH yang tinggi. Komposisi berupa gugus hidroksil lebih banyak muncul pada partikel Al-ZnO untuk konsentrasi NaOH yang tinggi. Pengaruh paling signifikan oleh katalisator NaOH adalah sifat optik berupa keberadaan defect state yang teramati melalui spektrum fotolumineseni. Kemampuan fotokatalitik Al-ZnO diujikan pada larutan pewarna organik metilen biru (MB). Hasil pengujian menunjukkan seluruh variasi memiliki kemampuan dalam mengurai senyawa MB dengan kelajuan yang berbeda. Variasi 0,30 M NaOH (dalam 23 mL) memiliki kelajuan tertinggi yang berkaitan dengan keberadaan cacat rendah dan ukuran partikel yang paling kecil.

Kata kunci: nanomaterial, ZnO terdoping Al (Al-ZnO), katalisator, fotokatalis, methylene blue

Abstract. Some metal-oxide semiconductor shows a photocatalytic characteristic, one example is Zinc Oxide (ZnO). An addition of metal dopan such as aluminum atom is already known can increase the optoelectronic properties of ZnO (ZnO-Al). In fact, the optoelectronic properties are also related with the preparation methods and raw materials such as precursors, solvent, catalyst and dopan material. The concentration of catalyst in chemical reaction via sol-gel route can influence morphology and structure of resulted particles. In order to investigate the influences of NaOH catalyst to the ZnO-Al characteristics, the concentration of NaOH was varied on ZnO-Al particle preparation via sol-gel route. Morphological, structural, and optical characteristics of ZnO-Al particle was investigated using some characterizations such as transmission electron spectroscopy (TEM), X-ray diffraction, and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy. Based on TEM and XRD characterizations, all samples have nanospheres morphology with hexagonal wurtzite structure. The increament of NaOH concentration will increase the particle size. Hydroxyl groups was identified higher in larger NaOH concentration. Moreover, the NaOH catalyst significantly affected the defect states which was observed on photoluminescence spectra. Al-ZnO photocatalytic performance was analyzed using methylene blue solution. All samples were able to degrade methylene blue with different rates constant. Concentration of 0.3 M NaOH shows the highest degrading rate constant since it had a low photoluminescence emission and small particle mean size.

Keywords: nanomaterial, Al-doped ZnO (Al-ZnO), catalysator, photocatalyst, methylene blue

[†] Email : arifbagusprakoso@gmail.com

1. Pendahuluan

Prinsip kerja fotokatalis adalah reaksi oksidasi atau reduksi yang memanfaatkan energi foton [4]. Sifat fotokatalitik dimiliki oleh banyak semikonduktor campuran, seperti ZnO, TO₂, WO₃, MgO, dan AlO₃. Senyawa metal oksida tersebut pada dasarnya mampu menguraikan kontaminan kimia dan biologis dengan memecah rantai kompleks menjadi sederhana dengan bantuan energi cahaya (foton) [3,5]. Diantara beberapa jenis metal oksida tersebut, seng oksida (ZnO) memiliki sifat fotokatalis yang unggul dalam beberapa aspek diantaranya adalah nilai *band gap* yang bersesuaian dengan sumber cahaya UV, biaya produksi yang lebih murah, non-toksik, relatif stabil secara fisika-kimia dan bahan dasar yang banyak tersedia di alam [3, 6-9].

Prinsip kerja fotokatalis adalah reaksi oksidasi atau reduksi yang memanfaatkan energi foton [4]. Sifat fotokatalitik dimiliki oleh banyak semikonduktor campuran. Semikonduktor biner, seperti ZnO, TO₂, WO₃, MgO, dan AlO₃ mampu menguraikan kontaminan kimia dan biologis dengan memecah rantai kompleks menjadi sederhana [3,5]. ZnO memiliki sifat fotokatalis yang unggul dalam aspek tingginya *band gap* [6,7], biaya yang lebih murah [8], non-toksik [3], dan bahan dasar yang banyak tersedia di alam [9].

Tiga parameter sifat fotokatalitik yakni adsorpsi, *charge separation*, dan absorbansi foton dapat dipengaruhi oleh ukuran partikel, morfologi, struktur kristal hingga *dopping* [10-12]. Parameter adsorpsi oleh partikel semikonduktor bergantung pada kapasitas adsorpsidan energi adsorpsi [1, 11]. Kapasitas adsorpsi yang baik dapat dicapai dengan ukuran partikel berskala nano dengan morfologi berpori, seperti *nanosphere* atau *nanosheet* [1]. ZnO berukuran nano dengan morfologi *spheris* (bundar) relatif mudah dihasilkan, salah satunya menggunakan teknologi sol-gel.

Meskipun telah memiliki *native defect*, kelemahan ZnO dalam fotokatalis adalah rendahnya *charge separation* oleh sebab laju rekombinasi elektron-*hole* yang tinggi [5,13]. Perekayasaan morfologi [14], penambahan *doping*, dan pembentukan komposit [10,15] mampu meningkatkan aktivitas fotokatalis karena proses *charge separation* yang lebih baik. ZnO dapat di-*dopping* dengan berbagai atom logam seperti atom B, Al, Fa, In, Sc, Y, Ge, Sn, Cl, dan I [3]. Pemberian dopan seperti Fe, Cr, dan Al mampu meningkatkan sifat fotokatalis ZnO, secara berturut-turut, hingga 50%, 60%, dan 68% [16-18]. Dikarenakan kemampuannya dalam meningkatkan sifat fotokatalitik yang lebih tinggi dibanding dopan lain, penelitian ini menggunakan ZnO terdoping Al (disebut Al-ZnO) dengan nilai konsentrasi dopan sesuai penelitian sebelumnya [16].

Partikel ZnO dapat disintesis melalui berbagai mekanisme reaksi. Salah satu parameter penting penentu jalur mekanisme adalah pH larutan prekursor [19-21]. Karakteristik yang dapat terpengaruhi oleh pH diantaranya adalah morfologi dan sifat optik [22]. Jalur reaksi kimiawi juga mungkin menentukan keberhasilan *dopping* Al yang dapat memengaruhi sifat fotokatalis ZnO. Oleh sebab itu, penelitian ini dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi NaOH sebagai katalisator dan pengatur nilai pH prekursor. Pemilihan katalisator NaOH didasarkan pada penelitian sebelumnya [16]. Karakteristik optik, struktur kristal dan morfologi partikel Al-ZnO diamati untuk setiap perubahan konsentrasi NaOH dan dikaitkan pula dengan sifat fotokatalitik yang dihasilkan. Sifat fotokatalitik Al-ZnO diukur melalui kemampuan Al-ZnO menguraikan pewarna *methylene blue* di bawah lampu UV.

2. Metode Penelitian

Prekursor yang digunakan dalam sintesis Al-ZnO adalah seng asetat dihidrat $[Zn(CH_3COO)_2.2H_2O]$ sebagai sumber ion Zn^{2+} , aluminium nitrat nonahidrat $[Al(NO_3)_3.9H_2O]$ sebagai sumber ion Al^{3+} , dan natrium hidroksida [NaOH] sebagai katalisator basa. Seluruh prekursor diperoleh dari Sigma Aldrich. Pelarut yang digunakan adalah pelarut polar yakni metanol [CH₃OH]. Semua bahan dasar digunakan tanpa melalui proses pemurnian tambahan.

Larutan sumber ion Zn²⁺ diperoleh dengan melarutkan 1,000 gram Zn(CH₃COO)₂.2H₂O dalam 42 mL metanol (larutan A). Pada wadah terpisah, sumber ion Al³⁺ dan OH⁻ dibuat dengan melarutkan 5 mg Al(NO₃)₃.9H₂O dan NaOH (sesuai pada Tabel 1) dengan metanol sehingga volume larutan menjadi 23 mL (larutan B). Kedua larutan dihomogenkan secara terpisah selama 10 menit dan disonikasi selama 15 menit.

Variasi	Molaritas NaOH	Massa NaOH
1	0,15 M	0,14 gram
2	0,30 M	0,28 gram
3	0,45 M	0,42 gram
4	0,60 M	0,56 gram

Tabel 1. Variasi konsentrasi molaritas

Metode sintesis pada penelitian ini adalah sol-gel dengan sistem refluks. Pada labu tiga leher, larutan A dihangatkan hingga mencapai suhu ≈ 43 °C sembari diaduk dengan *hot plate* dan *magnetic stirrer*. Pencampuran dengan larutan B dilakukan secara penetesan dengan laju yang dipertahankan pada 0,6 - 1,0 mL / menit. Pengadukan dan pemanasan dilanjutkan hingga larutan berubah menjadi bening dan kemudian menjadi putih (total waktu ≈ 3 jam). Suhu akhir larutan adalah ≈ 52 °C. Campuran larutan selanjutnya didinginkan pada suhu ruang sebelum diendapkan dalam wadah tertutup selama dua hari.

Endapan dipisahkan dengan membuang pelarut metanol menggunakan pipet dan *syringe*. Untuk menurunkan kadar produk samping, endapan dicuci dengan dicampurkan pada 10 mL metanol + 10 mL n-heksana, diaduk, disonikasi, disentrifugasi, dan endapan diambil kembali. Pengadukan dan sonikasi dilakukan selama 15 menit serta sentrifugasi diatur pada 4500 rpm selama 15 menit. Proses ini diulang sebanyak tiga kali. Gel hasil pencucian dikeringkan dalam *oven vacuum* pada suhu 150 °C dan tekanan dibawah 20 kPa selama 8 jam. Granula hasil pengeringan dihaluskan hingga menjadi serbuk dan disimpan dalam botol *vial*.

Karakterisasi yang dilakukan adalah FTIR, XRD (*BRUKER D8 Advance*), SEM-EDS (*HITACHI SU3500*), TEM (*HITACHI HT7700*), PL dan UV-Vis. Sampel karakterisasi FTIR, XRD, dan SEM-EDS berwujud serbuk tanpa preparasi lebih lanjut. Sampel karakterisasi TEM berwujud larutan dengan rasio 10 mg Al-ZnO dalam 10 mL DI-water. Karakterisasi PL dan band gap berwujud larutan dengan rasio 10 mg Al-ZnO dalam 10 mL metanol.

Pengujian sidat fotokatalitik serbuk Al-ZnO dilakukan dengan pengujian penguraian *methylene blue* (MB). Koloid Al-ZnO diperoleh dengan pencampuran 10 mg serbuk Al-ZnO dalam 10 mL DI-*water* dan sonikasi selama 10 menit. Koloid Al-ZnO dimasukkan ke dalam 10 mL larutan MB (20 mg MB / 1000 mL DI-*water*), kemudian ditambahkan kembali 10 mL DI-*water* dan disonikasi selama 10 menit. Larutan uji disinari di bawah lampu UV dan sampel diambil setiap satu jam. Absorbansi larutan uji diukur dengan menggunakan *UV-Vis*.

3. Hasil dan Pembahasan

Massa produk hasil serbuk Al-ZnO dalam satu kali refluks ditunjukkan pada Tabel 2. Efisiensi produksi ditentukan dari perbandingan massa hasil eksperimen terhadap massa teoritik melalui perbandingan stoikiometri yakni 317,65 mg untuk satu kali refluks. Efisiensi produksi yang rendah pada variasi 0,15 M NaOH (EP = 28,52%) disebabkan oleh banyaknya ion Zn^{2+} yang belum bereaksi dan masih terlarut dalam metanol. Efisiensi optimum tercapai pada minimum konsentrasi NaOH sebesar 0,45 M (EP = 85,00%) diduga sebagai batas bereaksinya seluruh ion Zn^{2+} . Perbedaan efisiensi produksi hingga 10% pada variasi 0,45 M dan 0,60 M dapat disebabkan pada proses pencucian. Efisiensi produksi tidak akan mencapai hasil teoritik karena selalu ada kemungkinan terbentuknya ion *zincate* [Zn(OH)4²⁻] yang larut dan tak mengendap. Kenaikan efisiensi produksi untuk molaritas NaOH yang lebih besar sesuai dengan peran NaOH sebagai katalisator.

Molaritas NaOH (M)Massa hasil (mg)Efisiensi Produksi (%)0,1590,628,520,30200,763,180,45270,085,000,60241,175,90

Tabel 2. Efisiensi Produksi Al-ZnO dalam satu kali refluks

Morfologi dan ukuran partikel serbuk Al-ZnO diketahui melalui hasil karakterisasi TEM dan XRD. Hasil karakterisasi TEM, seperti pada Gambar 1, menunjukkan morfologi Al-ZnO yang terbentuk secara umum berwujud *nanosphere* bersiku. Setiap partikel cenderung beraglomerasi akibat interaksi elektrostatik antar partikel. Morfologi yang mendekati heksagonal bersesuaian dengan sembilan puncak difraksi struktur kristal wurtzit dari hasil karakterisasi XRD yang ditunjukkan pada Gambar 2. Tabel 3 menunjukkan posisi puncak-puncak indeks miller Al-ZnO yang tidak banyak bergeser dari JCPDS 36-1451. Hal ini mengindikasikan variasi konsentrasi NaOH tidak signifikan memengaruhi kisi-kisi kristalit wurtzit Al-ZnO.

Penentuan distribusi ukuran partikel dilakukan dengan mengukur partikel dari hasil citra TEM. Pengukuran dilakukan pada lebih dari 100 partikel secara acak kecuali sampel 0,45 M (hanya 58 sampel) dan 0,60 M (nol sampel) karena sulitnya menentukan batas sisi partikel. Distribusi ukuran partikel ditunjukkan pada Gambar 3. Ukuran partikel tidak jauh berbeda antara variasi 0,15 M [(10,15 \pm 2,00) nm] dan 0,30 M [(9,78 \pm 1,84) nm], namun meningkat secara berarti pada variasi 0,45 M [(15,60 ± 2,57) nm]. Ukuran partikel yang kecil pada variasi 0,15 M dan 0,30 M berimbas pada rasio luas:volume yang besar.



Gambar 1. Hasil karakterisasi TEM (perbesaran 100.000 kali)



Gambar 2. Hasil karakterisasi XRD dan puncak JCPDS 36-1451



Gambar 3. Grafik ukuran partikel pada tiap variasi

Tabel 3. Perbandingan posisi puncak dalam sudut (2 θ) terhadap JCPDS 36-1451

Indeks Miller	JCPDS No. 36-1451	0,15 M	0,30 M	0,45 M	0,60 M
(101)	36,252°	36,170°	36,205°	36,199°	36,181°
(100)	31,769°	31,651°	31,706°	31,723°	31,698°
(002)	34,440°	34,346°	34,381°	34,384°	34,358°
(110)	56,555°	56,498°	56,538°	56,554°	56,537°
(103)	62,870°	62,755°	62,799°	62,811°	62,745°
(102)	47,543°	47,437°	47,503°	47,488°	47,466°
(112)	67,917°	67,840°	67,932°	67,898°	67,884°

Ukuran kristalit partikel Al-ZnO dihitung dengan perumusan Debye-Scherer terhadap tiga puncak difraksi XRD tertinggi. Hasil perhitungan ukuran kristalit ditunjukkan pada Tabel 4. Ukuran kristalit rata-rata untuk tiap-tiap variasi berada pada rentang 10,13 hingga 12,23 nm, yang masih berada pada rentang ukuran partikel ZnO. Hasil ini menunjukan bahwa partikel ZnO yang teramati melalui citra TEM, terdiri dari kristalit/bulir kristal ZnO.

Arif Bagus Prakoso, dkk.

Indeks Miller	0,15 M	0,30 M	0,45 M	0,60 M
(101)	10,019 nm	13,715 nm	9,117 nm	12,711 nm
(100)	11,277 nm	6,993 nm	14,273 nm	9,764 nm
(002)	11,333 nm	9,701 nm	13,293 nm	9,926 nm
Rata- rata	10,876 nm	10,136 nm	12,227 nm	10,800 nm

Tabel 4. Hasil perhitungan ukuran kristal melalui perumusan Debye-Scherer



Gambar 4. Hasil pengukuran EDS pada setiap variasi

Kandungan atom dan gugus ikatan pada serbuk Al-ZnO diketahui melalui karakterisasi EDS (Gambar 4) dan FTIR (Gambar 5). Karakterisasi EDS menunjukkan keberadaan tiga atom dominan pada serbuk Al-ZnO, yaitu atom C, O, dan Zn. Atom Al tidak teramati karena jumlahnya yang sangat sedikit, yakni 0,001 %wt secara teoritik. Angka ini berada dibawah nilai minimum yang dapat dideteksi instrumen. Atom Zn dan O muncul sebagai molekul ZnO. Keberadaan atom C yang muncul sebagai produk samping organik hidrokarbon mengindikasikan bahwa sebagian atom O yang terukur tidak berada dalam molekul ZnO. Berdasarkan karakterisasi, kemunculan absorbansi pada 3566 cm⁻¹, 1555 cm⁻¹, 1404 cm⁻¹, 881 cm⁻¹, dan 445 cm⁻¹, secara berturut-turut merupakan vibrasi O-H, vibrasi C=O, regangan C-O, *bending* C-H, dan berbagai osilasi gugus Al_xZn_{1-x}-O. Hasil ini memperkuat terbentuknya Al-ZnO namun juga menandakan keberadaan

produk samping berupa asetat. Absorbansi pada 2331 cm⁻¹ semakin besar seiring dengan semakin besarnya konsentrasi NaOH. *Band gap* Al-ZnO ditentukan melalui penarikan $\lambda_{cut-off}$ dari spektrum absorbansi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6. $\lambda_{cut-off}$ merupakan panjang gelombang yang diperlukan untuk mengeksitasi elektron. Dengan menggunakan hubungan energi-panjang gelombang foton, *band gap* untuk Al-ZnO variasi 0,15 M; 0,30 M; 0,45 M; dan 0,60 M NaOH secara berurutan bernilai 3,27 eV; 3,29 eV; 3,17 eV; dan 3,22 eV.



Gambar 5. Hasil pengukuran FTIR yang menunjukkan gugus ZnO



Gambar 6. Absorbansi Al-ZnO serta pengambilan nilai cut-off nya

Gambar 7 menunjukkan spektrum emisi hasil karakterisasi PL dengan $\lambda_{\text{eksitasi}}$ 315 nm (setara dengan 3,94 eV). Hasil dekonvolusi gaussian variasi 0,15 M dan 0,30 M NaOH menunjukkan adanya tiga puncak emisi yaitu pada kisaran panjang gelombang 386 nm, 431 nm, serta 533 nm yang merupakan emisi tertinggi. Ketiga puncak ini, secara berurutan, berhubungan dengan *band*

Arif Bagus Prakoso, dkk.

gap, zinc vacancy, dan oxygen interstitial. Spektrum emisi variasi 0,45 M dan 0,60 M NaOH tidak berhasil didekonvolusi, namun demikian, terlihat bahwa puncak emisi secara dominan dipengaruhi oleh zinc vacancy. Variasi 0,30 M NaOH memiliki nilai puncak emisi terendah dibandingkan variasi lainnya, yang secara langsung memiliki tingkat rekombinasi elektron dan hole terendah.

Uji fotokatalis ditentukan melalui kecepatan penguraian MB oleh Al-ZnO. Gambar 8 menunjukkan perubahan spektrum absorbansi larutan MB. Puncak absorbansi pada 664 nm dan 612 nm yang merupakan absorbansi senyawa MB berangsur-angsur menurun menandakan kadar MB menurun sebab terurai oleh Al-ZnO. Dengan menggunakan hukum Lambert-Beer, laju penguraian dihitung melalui perubahan absorbansi larutan MB seperti yang ditunjukkan pada Gambar 9. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa laju reaksi tertinggi terjadi pada variasi molaritas NaOH 0,30 M dengan nilai 0,0225 menit⁻¹. Pengaruh utama tingginya konstanta ini adalah emisi fotoluminesen dan ukuran partikel. Emisi fotoluminesen yang rendah mengartikan rendahnya rekombinasi muatan dan banyaknya muatan bebas yang diperlukan dalam proses fotokatalitik serta ukuran partikel yang kecil juga meningkatkan laju reaksi karena rasio luas permukaan:volume menjadi lebih besar. Sampel 0,15 M NaOH memiliki konstanta yang lebih kecil karena ukuran partikel dan emisi fotoluminesen yang tidak lebih baik dari sampel 0,30 M. Konstanta laju reaksi variasi 0,45 M dan 0,60 M NaOH terbilang sangat rendah karena dua alasan yang sama.





Gambar 7. Grafik hasil karakterisasi (a) untuk seluruh variasi serta dekonvolusi untuk variasi (b) 0,15 M dan (c) 0,30 M NaOH



Gambar 8. Grafik perubahan absorbansi methylene blue terhadap waktu variasi molar NaOH



Gambar 9. (a) Grafik perubahan absorbansi *methylene blue* pada puncak maksimum dan (b) hasil perhitungan laju urai *methylene blue*

4. Kesimpulan

Massa hasil optimum hingga 85% dicapai pada konsentrasi 0,45 M NaOH. Hal ini berkaitan dengan kandungan OH pada larutan yang kemudian dapat bereaksi dengan Zn untuk selanjutnya membentuk ZnO. Seluruh variasi konsentrasi NaOH yang diberikan menunjukkan morfologi Al-

95

ZnO berupa *nanosphere* heksagonal; namun morfologi variasi konsentrasi NaOH sebesar 0,60 M tidak teramati. Seluruh sampel memiliki struktur kristal heksagonal wurtzite. Ukuran partikel terkecil dengan nilai (9,78 \pm 1,84) nm terjadi pada variasi 0,30 M NaOH serta konsentrasi NaOH yang tinggi cenderung menghasilkan partikel yang besar. Band gap pada seluruh sampel dengan variasi NaOH tidak berbeda signifikan, yakni berkisar 3,2 – 3,3 eV. Intensitas emisi PL pada sampel 0,15 M dan 0,30 M berada pada 388 nm, 450 nm, dan 530 nm; sedangkan sampel 0,45 M dan 0,60 M hanya memiliki satu puncak emisi dominan pada 440 nm. Intesitas emisi tertinggi pada 0,60 M dan terendah pada 0,30. Pengujian sifat fotokatalitik menunjukkan bahwa sampel 0,30 M NaOH memiliki laju urai senyawa *methylene blue* tertinggi yaitu 0,022 menit⁻¹. Hal ini disebabkan variasi ini memiliki intensitas emisi serta ukuran partikel yang terkecil dibanding variasi lainnya.

Daftar Pustaka

- 1. W. A. Jury dan H. J. Vaux, *The emergng global water crisis: Managing scarcity and conflict between water crisis*, Advances in Agronomy, vol. 9, 2007
- 2. WHO, Guidelines for drinking water quality: Fourth edition incorporating the first addendum, Geneva, 2017
- 3. S. Baruah, S. K. Pal dan J. Dutta, *Nanostructured zinc oxide for water treatment*, Nanoscience & Nanotechnology-Asia vol. 2, 2012, (2) 90-102
- 4. A. Kolodziejczak-Radzimska dan T. Jesionowski, *Zinc oxide-from synthesis to application: A review*, Materials vol. 7, 2014, 2833-2881
- 5. O. M. Ischenko, V. Rogé, G. Lamblin dan D. Lenoble, (2016). *TiO2- and ZnO-based materials for photocatalysis: Material properties, device architecture, and emerging concepts.* Semiconductor Photocatalysis: Materials, Mechanisms, and Applications
- 6. C. Jagadish dan S. Pearton, Zinc oxide bulk, thin films, and nanostructures; Processing, properties, and applications, Elsevier Science, 2006
- 7. H. Morkoç dan Ü. Özgür, Zinc oxide: Fundamentals, materials, and device technology, Wiley-VCH, 2009
- C. B. Ong, L. Y. Ng dan A. W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms, and application, Renewable and Sustainable Energy Reviews vol. 81, 2018, 536-551.
- R. J. Sinclair, *The extractive metallurgy of zinc*, Victoria: Australian Institute of Mining and Metallurgy, 2005
- C. Santosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S. K. Jeong, A. N. Grace dan A. Bhatnagar. *Role of nanomaterials in water treatment applications: A review*, Chemical Engineering Journal vol. 306, 2016, 1116-1137
- 11. Y. Li dan Z. Liu, Particle size, shape and activity for photocatalysis on titania anatase nanoparticles in aqueous surroundings, Journal of American Chemical Society vol. 133, 2011, 15743-15752
- 12. M. Bizarro, *High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis.* Applied Catalysis B: Environmental vol. 97, 2010, 198-203
- 13. S. B. A. Hamid, S. J. Teh, dan C. W. Lai, *Photocatalytic water oxidation on ZnO: A review*. Catalysts vol. 7, 2017, (93) 1-14
- L. Li, L. Han, Y. Han, Z. Yang, B. Su dan Z. Lei, *Preparation and enhanced photocatalytic properties of 3D nanoarchtectural ZnO hollow spheres with porous shells*, Nanomaterials vol. 8, 2018, (687):1-11

- D. Ponnamma, J. Cabibihan, M. Rajan, S. S. Pethaiah, K. Deshmukh, J. P. Gogoi, S. K. K. Pasha, M. B. Ahmed, J. Krishnegowda, B. N. Chandrashekar, A. R. Polu dan C. Cheng, *Synthesis, optimization, and applications of ZnO/polymer nanocomposites*, Materials Science & Engineering vol. 98, 2019, 1210-1240
- A. Aprilia, D. P. Hanavi, L. Safriani, A. Bahtiar, S. Suryaningsih, R. R. D. Agustini, *Sifat fotokatalitik serbuk ZnO terdoping aluminium dalam mendegradasi larutan metil biru*, Jurnal Ilmu dan Inovasi Fisika, vol. 4, 2020, 34-45
- M. M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff dan K. Sopian, *Visible light photocatalytic activity of Fe3+-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique*, Chemosphere vol. 91, 2013, (11):1-8
- N. X. Sang, N. M. Quan, N. H. Tho, N. T. Tuan dan T. T. Tung, Mechanism of enhanced photocatalytic activity of Cr-doped ZnO nanoparticles revealed by photoluminescence emission and electron spin resonance, Semiconductor Science and Technology vol. 34, 2019, (2)
- 19. S. S. Alias, A. A. Mohamad dan A. B. Ismail, *Effect of pH on ZnO nanoparticle properties* synthesized by centrifugation, Journal of Alloys and Compounds vol. 499, 2010, 231-237
- 20. S. Yamabi dan H. Imai, *Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions*, Journal of Material Chemistry vol. 12, 2002, 3773-3778
- 21. M. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, S. H. Hahn dan E. J. Kim, *From Zn(OH)*² to ZnO: A study on the mechanism of phase transformation. Crystal English Community vol. 13, 2011, 6024-6026
- E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura dan H. Imai, Non-basic solutions routes to prepare ZnO nanoparticles, Journal of Sol-Gel Science and Technology vol. 29, 2004, 71-79