

## SIFAT FOTOKATALITIK SERBUK ZnO TERDOPING ALUMINIUM DALAM MENDEGRADASI LARUTAN METIL BIRU

ANNISA APRILIA\*, DAVI PUTRI HANA VI, LUSI SAFRIANI, AYI BAHTIAR, SRI SURYANINGSIH, RESTI RAHAYU DWI AGUSTINI

*Departemen Fisika Fakultas MIPA Universitas Padjadjaran,  
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363*

*\*email : a.aprilia@phys.unpad.ac.id*

**Abstrak.** Pengujian sifat fotokatalitik serbuk nano ZnO terdoping Aluminium dalam mendegradasi larutan metil biru (MB) telah berhasil dilakukan. Sifat fotokatalitik serbuk ZnO terdoping Al dikaitkan dengan karakteristik fotoluminesensi, morfologi serbuk dan struktur kristal. Serbuk ZnO tanpa doping turut diuji struktur-morfologinya beserta sifat fotokatalitik sebagai pembanding. Senyawa dopan yang digunakan adalah  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  dengan konsentrasi 0,5% massa terhadap senyawa prekursor  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Diketahui bahwa penambahan dopan Al dapat mereduksi ukuran partikel dan ukuran kristal yang memiliki orientasi bidang (002). Selain itu, berdasarkan hasil pencitraan SEM (*scanning electron microscope*), terdapat perbedaan morfologi serbuk akibat penambahan aluminium. Pada serbuk ZnO terdoping Al, terbentuk morfologi berupa kepingan yang kemungkinan merupakan penumpukan serbuk berukuran nano. Berdasarkan pengujian karakteristik fotoluminesensi diketahui bahwa terjadi penurunan intensitas emisi (fotoluminesensi) pada sampel ZnO terdoping Al. Penurunan intensitas fotoluminesensi tersebut dapat dikaitkan dengan berkurangnya peristiwa rekombinasi pasangan elektron dan *hole*. Pasangan elektron dan *hole* yang akhirnya menjadi pembawa muatan bebas kemudian akan bereaksi dengan OH dan juga oksigen yang akhirnya membentuk hidroksil radikal. Hidroksil radikal inilah yang selanjutnya akan memutus rantai ikatan metil biru di dalam air. Hal ini menjelaskan sifat fotokatalitik pada sampel ZnO terdoping Al 0,5 % massa yang ternyata memiliki laju kinetik degradasi yang lebih besar dibandingkan dengan ZnO.

**Kata kunci:** metil biru, metal oksida, Al doped ZnO, fotokatalis, fotoluminesensi

**Abstract.** The photocatalytic properties of Al doped ZnO (ZnO:Al) nano powder in degradation of methylene blue as contaminant (MB) has been successfully carried out. Al doped ZnO photocatalytic characteristic was correlated with photoluminescence characteristics, powder morphology and crystal structure. Undoped ZnO nano powder was also prepared and characterized also as comparison. Aluminum nitrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) was used as dopant material with a concentration of 0.5 wt% to the  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as precursor. It is known that the addition of dopant Al can reduce particle and crystal size specifically in (002) plane orientation. In addition, based on SEM (*scanning electron microscope*) imaging results, Al doped ZnO powder has a unique morphological likely flower sheet. This unique morphology might be formed by nano-sized fine powder. Based on photoluminescence spectra, the photoluminescence quenching is observed for Al doped ZnO samples. The decrease in photoluminescence intensity can be attributed to the reduction of recombination process of electron-hole pairs. The pair of electrons and holes that eventually become free charge carriers was reacted with OH and oxygen produce hydroxyl radicals. Thus the methylene blue will be degraded caused by the existence of hydroxyl radical. This is also explaining that the photocatalytic behavior of Al doped ZnO 0.5 wt% show a high kinetic degradation rate compared to ZnO undoped.

**Keywords:** methylene blue, Al doped ZnO, photocatalyst, photoluminescence

## 1. Pendahuluan

Aplikasi nanoteknologi pada material fotokatalis menghasilkan peningkatan efisiensi pengolahan limbah, dan termasuk salah satu metoda yang unggul dalam menghilangkan kontaminasi/polutan di dalam air. Penggunaan material fotokatalis dapat mempercepat proses penghancuran polutan tertentu atau melumpuhkan senyawa beracun dan patogen [1]. Saat ini, beberapa jenis metal oksida (struktur nano) telah diuji dalam pemeliharaan air tanah, air permukaan dan air minum yang terkontaminasi oleh logam beracun, organik dan zat terlarut anorganik dan mikroorganisme [2]. Bersamaan dengan radiasi elektromagnetik dari sinar matahari, penggunaan nanopartikel metal oksida memperlihatkan aktivitas fotokatalitik yang tinggi dalam proses penjernihan air [1]. Contoh nanomaterial metal oksida yang umum digunakan sebagai material aktif fotokatalis diantaranya adalah *Titanium oxide* (TiO<sub>2</sub>), *Zinc Oxide* (ZnO), *Magnesium Oxide* (MgO), *Manganese Oxide* (MnO<sub>2</sub>) dan *Ferric Oxide* (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [3].

Diantara beberapa jenis metal oksida yang berpotensi sebagai fotokatalis pada pengolahan air, ZnO memiliki kelebihan berupa reaktivitas permukaan yang tinggi dan memiliki efisiensi fotokatalis yang besar, khususnya bila dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub>. Selain itu jika dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub>, ZnO relatif mudah terdispersi dalam air dan berakhir sebagai Zn di ekosistem sehingga tidak berpotensi mengkontaminasi lingkungan [1]. ZnO memiliki nilai *Energy Gap* ( $E_g$ ) berkisar antara 3,2- 3,37 eV sehingga mampu bekerja sebagai fotokatalis pada rentang sinar ultra violet (UV) ( $\lambda < 387$  nm) [4]. Sifat fotokatalitik dari ZnO erat kaitannya dengan sifat listrik dan sifat optik, dimana keduanya dipengaruhi pula oleh struktur dan morfologi kristal. Atas dasar hal tersebut, sifat fotokatalitik pada dasarnya dapat ditingkatkan, salah satunya dengan pemberian dopan logam/nonlogam.

Logam aluminium merupakan unsur yang sering digunakan sebagai doping pada ZnO, hal ini didasarkan pada peningkatan nilai mobilitas elektron dan peningkatan transparansi lapisan tipis ZnO dalam rentang cahaya tampak. Selain itu, pemberian doping Al juga diketahui dapat mereduksi ukuran partikel ZnO sehingga dapat meningkatkan aktifitas luas permukaan menjadi lebih besar. Berdasarkan penelitian kami sebelumnya, penambahan dopan Al pada ZnO paling efektif dalam meningkatkan sifat listrik dan optik, khususnya untuk diaplikasikan sel surya [5]. Oleh karena itu, pada penelitian ini dikaji karakteristik fotokatalis partikel ZnO yang didoping oleh atom Al melalui senyawa Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sebanyak 0,5 % massa terhadap senyawa prekursor Zn(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Karakteristik fotokatalis tersebut kemudian dikaitkan dengan struktur-morfologi dan karakteristik fotoluminesensi dari serbuk ZnO terdoping Al yang dihasilkan.

## 2. Metode Penelitian

Penelitian ini dibagi menjadi tiga tahap yaitu proses sintesis ZnO tak terdoping dan terdoping Al (ZnO:Al), struktur-morfologi dan fotoluminesensi, beserta pengujian fotokatalis, dan penggunaan berulang ZnO:Al dan ZnO sebagai fotokatalis. Untuk proses sintesis, jenis prekursor yang digunakan adalah *Zinc Acetate Dihydrate* (Zn(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), methanol sebagai pelarut, NaOH sebagai ligand dan aluminium nitrat (Al(NO<sub>3</sub>)) sebagai senyawa dopan. Serbuk metil biru (MB) yang dilarutkan di dalam aquades digunakan sebagai model larutan limbah, yang selanjutnya digunakan dalam pengujian sifat fotokatalitik.

Setelah serbuk ZnO selesai disintesis, beberapa jenis karakterisasi yang dilakukan meliputi pengujian struktur kristal menggunakan perangkat difraksi sinar-X, pengamatan morfologi menggunakan pencitraan SEM (*scanning electron microscopy*), karakterisasi sifat optik menggunakan spektrometer fotoluminesensi, serta pengujian sifat fotokatalis ZnO dan ZnO:Al. Untuk mengetahui stabilitas penggunaan material katalis, dilakukan pengujian berulang pada sampel ZnO:Al. Untuk mengetahui kuantitas degradasi kandungan metil biru di dalam air dilakukan pengamatan spektrum UV-Vis dan pengujian spektrum serapan gugus fungsi menggunakan spektrometer *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR). Pada pengujian sifat fotokatalis, yaitu dengan mencampurkan serbuk ZnO pada larutan metilen biru, yang kemudian dilakukan proses penyinaran menggunakan lampu UV. Proses pengamatan dilakukan dengan mengukur laju degradasi kandungan metil biru berdasarkan spektrum absorbansi yang dihasilkan dalam interval waktu tertentu.



**Gambar 1.** (a) Proses sintesis sol-gel. (b) Endapan gel hasil sintesis

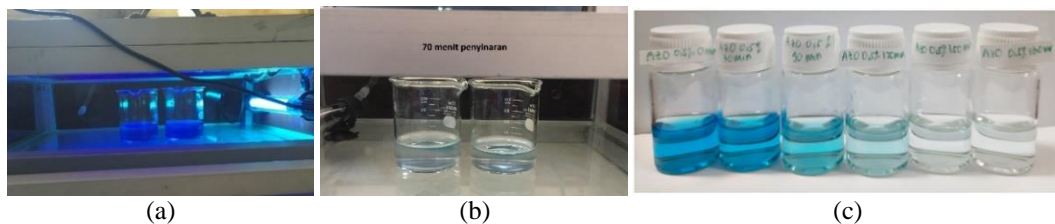
Proses sintesis serbuk ZnO dan ZnO:Al dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel. Senyawa precursor *Zinc Acetate Dihydrate* dengan konsentrasi 4,5 mmol dilarutkan dengan 42ml metanol kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 10 menit pada suhu 65°C. Selanjutnya, 0,28 gr NaOH dan  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  sebanyak 0,5 % massa terhadap senyawa prekursor dilarutkan dengan 23ml metanol lalu dimasukkan ke dalam *ultrasonic bath* selama 15 menit dalam keadaan tertutup. Selanjutnya larutan precursor tersebut dimasukkan ke dalam labu tiga leher (Gambar 1a.), dan larutan NaOH+ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  dimasukkan ke dalam buret, dan dilakukan penetesan secara perlahan-lahan kedalam larutan prekursor. Pengadukan terus dilakukan pada suhu 65°C selama 150 menit hingga terjadi perubahan warna pada larutan prekursor. Perubahan tersebut, diawali dari larutan keruh berubah menjadi bening (transparan) kemudian berubah kembali menjadi larutan berwarna putih. Larutan putih tersebut kemudian didiamkan selama 48 jam, hingga terbentuk endapan putih (gel) dan dilanjutkan ketahap pencucian serta pengeringan (Gambar 1b.).

Pada tahap pencucian, 10ml hexane dan 10 ml methanol ditambahkan ke dalam endapan gel yang terbentuk kemudian diaduk dengan menggunakan batang pengaduk lalu dipindahkan ke dalam tabung sentrifugasi. Kemudian proses pencucian dibantu dengan perangkat *ultrasonic bath dan sentrifugator* (kecepatan 4500 rpm), tahap pencucian pada masing-masing perangkat dilakukan selama 15

menit. Tahap pencucian fasa gel ini dilakukan sebanyak tiga kali. Dalam tahap ini, diharapkan ion-ion dan sisa-sisa hasil reaksi (berupa senyawa organik) dapat terangkat oleh hexane sehingga hanya tersisa gel ZnOH yang selanjutnya berubah menjadi ZnO seiring dengan proses pemanasan berlangsung.

Tahap selanjutnya adalah proses pembuatan serbuk melalui tahap pengeringan. Sampel yang telah dicuci kemudian dikeringkan menggunakan *oven vacuum* selama 8 jam pada suhu 150°C. Setelah dikeringkan sampel kemudian digerus secara perlahan menggunakan batang pengaduk sehingga didapatkan serbuk halus ZnO dan ZnO:Al. Sampel serbuk kemudian digunakan untuk pengujian struktur kristal, dan SEM. Sedangkan untuk pengujian sifat optik (spektrum fotoluminesensi) serbuk didispersikan terlebih dahulu dengan pelarut metanol,

Pengujian fotokatalis dilakukan dengan menggunakan larutan metil biru sebagai model larutan limbah. Konsentrasi serbuk metil biru tersebut adalah 20mg/L yang dilarutkan dalam aquades. Sebanyak 10mg serbuk katalis didispersikan terlebih dahulu menggunakan aquades sebanyak 20 ml. Kemudian untuk membuat larutan uji, masing-masing larutan serbuk katalis (ZnO dan ZnO:Al) dicampurkan dengan 10 ml larutan metil biru, lalu diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 10 menit dalam keadaan tertutup. Setelah diaduk, larutan uji kemudian diamati sifat fotokatalitiknya dengan meletakkannya di bawah lampu UV (368,84nm) dengan intensitas radiasi sebesar  $14\mu\text{W}/\text{cm}^2$  selama 210 menit (Gambar 2). Sampel diambil secara berkala setiap interval waktu 30 menit untuk mengamati perubahan spektrum absorbansi larutan uji.

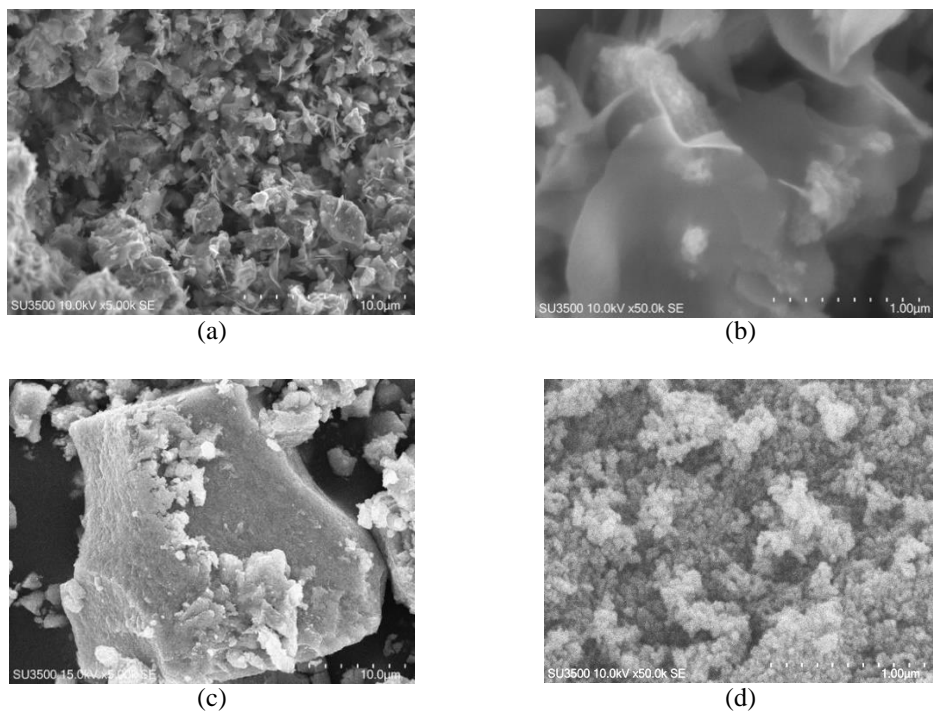


**Gambar 2.** (a) Pengujian efek fotokatalitik pada serbuk ZnO partikel (a). Awal penyinaran dengan lampu UV, (b) Ketika disinari di pertengahan waktu, (c) Perubahan warna pada larutan uji setelah melalui proses penyinaran dari waktu ke waktu

Pengujian berulang serbuk ZnO:Al sebagai material fotokatalis dilakukan untuk mengetahui sifat fotokorosi dari sampel. Fotokorosi merupakan peristiwa meluruhnya sifat katalitik ZnO yang disebabkan oleh radiasi UV secara berkepanjangan/terus-menerus. Pada pengujian berulang, setelah kandungan metil biru terdegradasi secara sempurna (larutan telah menjadi bening kembali), larutan MB ditambahkan kembali sehingga konsentrasi MB tetap sama dengan pengujian pertama. Setiap selang waktu 60 menit, larutan diambil untuk dilakukan karakterisasi absorbansi. Kemudian disinari kembali di bawah lampu UV sampai larutan menjadi bening kembali. Tahap ini dilakukan berulang sebanyak 6 kali, yang ditandai dengan perubahan fisik pada serbuk ZnO:Al dan menghasilkan laju degradasi yang semakin menurun.

### 3. Hasil dan Pembahasan

Pemindaian menggunakan pencitraan digital SEM untuk sampel serbuk ZnO dan ZnO:Al dapat dilihat pada Gambar 3 dengan variasi perbesaran 5000x dan 50.000x. Serbuk ZnO memiliki bentuk/morfologi yang bulat dan cenderung menggumpal. Sedangkan pada sampel serbuk ZnO:Al, terlihat morfologi yang unik serupa kepingan beserta butiran-butiran yang lebih halus. Kepingan yang terlihat seperti kelopak bunga tersebut kemungkinan berasal dari serbuk nano ZnO:Al yang menumpuk dan dipengaruhi oleh medan elektrostatis. Sehingga untuk mengetahui morfologi serbuk secara lebih detail dibutuhkan perbesaran yang lebih tinggi.



**Gambar 3.** Pencitraan SEM serbuk ZnO:Al (a-b) dan ZnO (c-d)

Berdasarkan hasil karakterisasi difraksi sinar-X, diketahui bahwa seluruh sampel ZnO dan ZnO :Al memiliki struktur kristal hexagonal *wurtzite*. Terlihat pada Gambar 4 masing-masing sampel memiliki posisi puncak difraksi pada sudut yang hampir sama tetapi dengan intensitas yang berbeda. Peningkatan konsentrasi Al menghasilkan pola intensitas yang lebih rendah. Hal ini dapat disebabkan akibat adanya penurunan parameter kisi  $a$  dan  $c$  [6], sehingga dapat menurunkan distribusi ukuran kristal. Ukuran setiap kristal pada masing-masing orientasi bidang dapat diketahui dengan menggunakan persamaan Debye-Scherrer [7]:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

$D$  adalah ukuran (diameter) kristalin,  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan,  $\theta_B$  adalah sudut *Bragg*,  $B$  adalah FWHM pada salah satu puncak difraksi sesuai dengan bidang orientasi kristal yang dipilih, dan  $k$  adalah konstanta material ( $k \approx 0,9$ ). Hasil perhitungan tersebut diperlihatkan pada Tabel 1. Ukuran kristal ZnO dengan orientasi bidang (002) adalah 58,2 nm. Penambahan atom Al

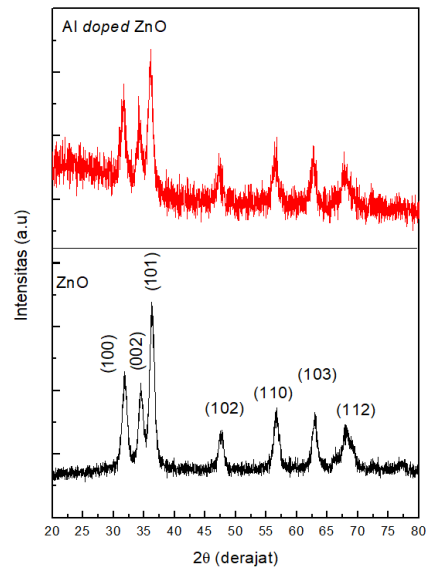
ternyata mereduksi ukuran kristal pada bidang orientasi ini yaitu menjadi 20,3 nm. Hal tersebut dapat terjadi dikarenakan diameter ion  $Al^{+3}$  (0,039 nm) lebih kecil daripada  $Zn^{2+}$  (0,06 nm), sehingga ketika atom Al menempati lokasi Zn dalam kisi kristal maka ukuran kristal akan tereduksi [8]. Selain itu, penurunan intensitas difraksi pada sampel dengan penambahan Al sebagai dopan berkaitan pula dengan penurunan ukuran kristal. Reduksi ukuran kristal ini dapat menyebabkan peningkatan luas permukaan partikel ZnO dan dapat meningkatkan sifat fotokatalitik.

**Tabel 1.** Ukuran kristal pada serbuk katalis

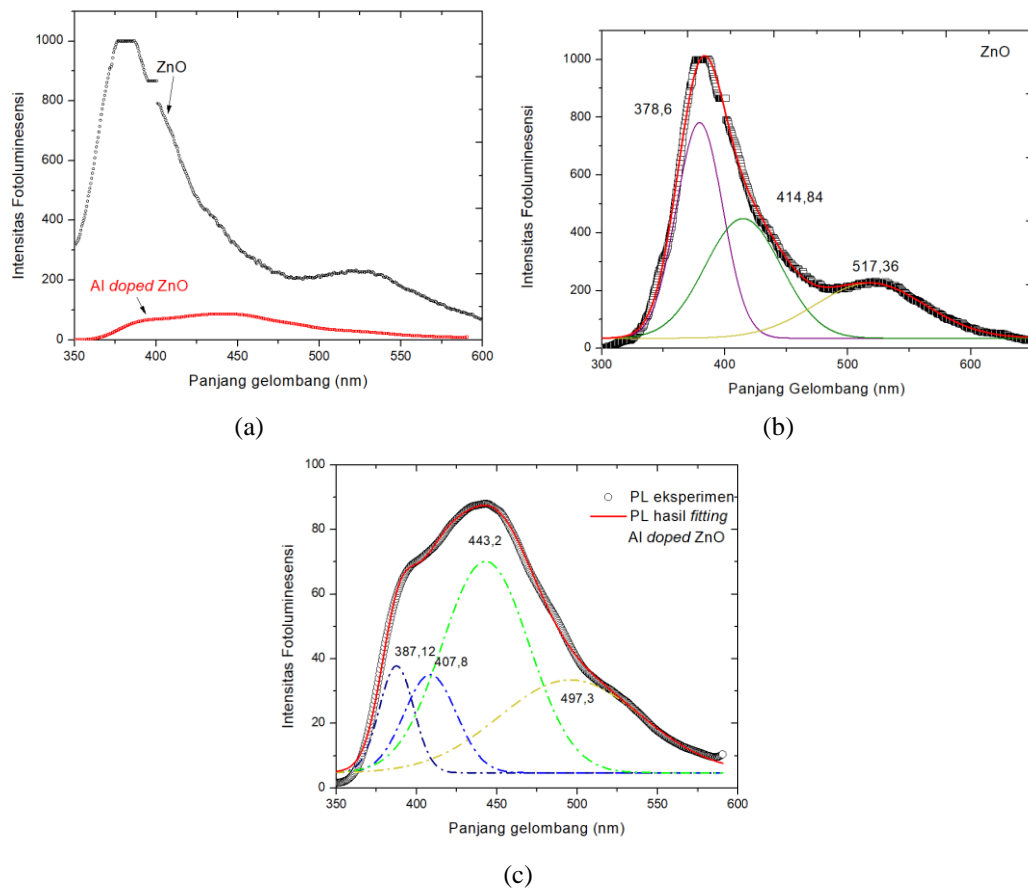
Sampel	(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	FWHM (2 $\theta$ )	D (nm)
ZnO	(100)	31,8	0,8976	18,4
	(002)	34,48	0,2856	58,2
	(101)	36,22	0,3264	51,2
ZnO:Al	(100)	31,57	0,2856	57,8
	(002)	34,22	0,816	20,3
	(101)	35,9	0,8976	18,6

Pengamatan spektrum fotoluminesensi (emisi) dilakukan dengan memberikan radiasi eksitasi dengan panjang gelombang 315nm pada setiap sampel. Terdapat penurunan intensitas emisi pada serbuk ZnO:Al bila dibandingkan dengan sampel serbuk ZnO. Hal ini mengindikasikan bahwa adanya penurunan peristiwa rekombinasi elektron-hole pada sampel ZnO terdoping Al. Penurunan intensitas emisi tersebut, berkaitan dengan peristiwa pemisahan eksiton yang terjadi secara lebih efisien, sehingga menghasilkan elektron dan hole bebas (muatan bebas). Kedua muatan bebas tersebut, selanjutnya akan bereaksi dengan hidroksil dan oksigen sehingga membentuk hidroksil radikal. Semakin banyak hidroksil radikal yang terbentuk, maka proses degradasi polutan akan semakin cepat. Spektrum emisi pada serbuk ZnO:Al, kemudian didekonvolusi menggunakan persamaan Gaussian sehingga diketahui kemungkinan tingkat-tingkat keadaan energi akibat keberadaan *defect*.

Berdasarkan spektrum emisi tersebut, terdapat puncak pada daerah UV yang dapat dikaitkan langsung dengan nilai energi gap. Pada dasarnya nilai energi gap yang terbentuk, turut dipengaruhi oleh level energi akibat keberadaan *defect state* bagi elektron, yaitu berupa Zn interstisi ( $Zn_i$ ). Jika dianggap spektrum emisi pada daerah UV berkaitan langsung dengan energi gap ( $E_g$ ), maka nilai  $E_g$  untuk masing-masing sampel adalah 3,27 eV untuk serbuk ZnO dan 3,2 eV untuk serbuk ZnO:Al. Selain itu, dapat diketahui tingkatan energi yang berkaitan dengan cacat pada kedua sampel, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 5 (b dan c). Berdasarkan hasil pengamatan, serbuk nano ZnO memiliki cacat *oxygen interstitial* pada tingkat energi 2,36 eV (517,36 nm) dan Zn vakansi pada tingkat energi 2,98 eV (414,84 nm), sedangkan serbuk ZnO:Al kemungkinan besar didominasi oleh cacat Zn interstisi dengan tingkat energi pada 2,79 eV (443,2 nm) dan oksigen vakansi pada 2,49 eV (497,3 nm) [9].



**Gambar 4.** Spektrum difraksi sinar-X. Kedua sampel memiliki struktur kristal yang sama yaitu heksagonal wurtzite dan sesuai dengan spektrum difraksi standar bagi ZnO (JCPDS no.361451)

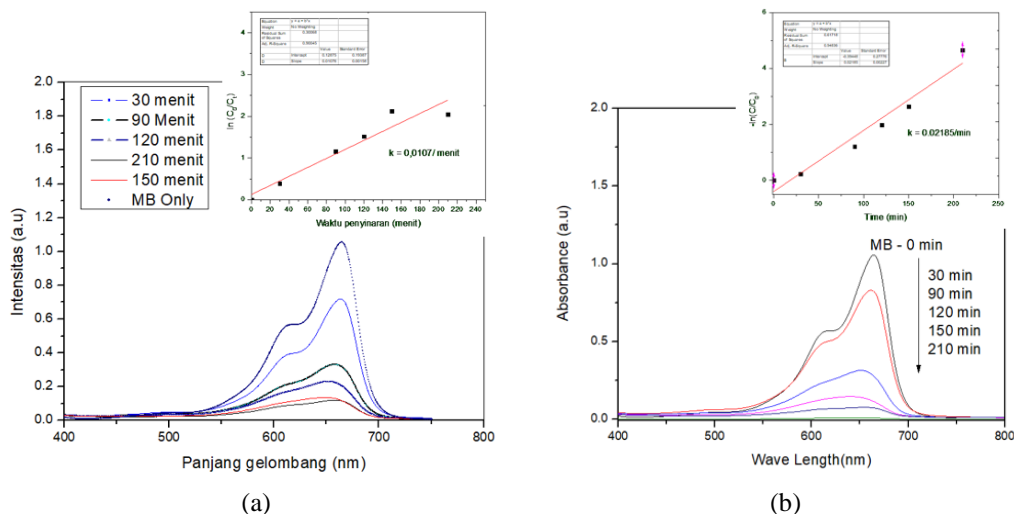


**Gambar 5.** Spektrum emisi pada kedua sampel serbuk ZnO dan ZnO:Al yang terdispersi di dalam metanol. Hasil dekonvolusi (fitting) menggunakan distribusi Gaussian, untuk (b) ZnO dan (c) ZnO :Al

Pengujian fotokatalis yang dilakukan menggunakan metil biru sebagai model larutan limbah. Gambar 6 menunjukkan spektrum absorbansi pada larutan uji selama penyinaran untuk setiap penggunaan sampel ZnO dan ZnO:Al sebagai katalis. Terlihat bahwa penambahan Al sebagai kationik dopan mampu meningkatkan aktivitas fotokatalis. Inset pada Gambar 6 menunjukkan laju fotodegradasi pada metil biru dengan menggunakan persamaan konstanta laju reaksi Pseudo [10],

$$-\ln\left(\frac{A}{A_0}\right)_{\lambda=664,5\text{ nm}} = kt \quad (2)$$

A dan  $A_0$  adalah nilai absorbansi pada panjang gelombang 664,5 nm,  $k$  adalah laju fotodegradasi dan  $t$  adalah waktu penyinaran. Dengan menggunakan Persamaan 2, diketahui bahwa pada penggunaan sampel katalis ZnO:Al, laju fotodegradasi yang dihasilkan ternyata lebih cepat yaitu 0,02185/menit. Sedangkan pada sampel ZnO didapatkan laju fotodegradasi sebesar 0,0107/menit.



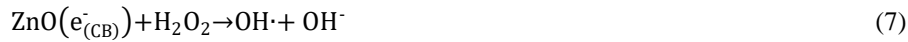
**Gambar 6.** Spektrum absorbansi pada larutan uji setiap interval waktu (30 – 60 menit). (a) ZnO dan (b) ZnO:Al

Dikaitkan dengan struktur dan ukuran kristal yang terbentuk, maka peningkatan aktivitas fotokatalitik pada sampel ZnO :Al dapat diasumsikan dengan menurunnya ukuran kristal pada bidang 002. Bidang (002)-Zn diketahui memiliki polaritas yang besar dan mudah menarik hidroksil (OH<sup>-</sup>). Gugus OH kemudian bereaksi dengan h<sup>+</sup> yang selanjutnya membentuk OH<sup>•</sup> (OH radikal) [11]. Sehingga, dengan meningkatnya luas permukaan aktif pada material katalis, maka daerah pertemuan antara partikel katalis dengan polutan akan turut meningkat, dan menyebabkan proses penguraian polutan (MB) menjadi lebih efisien dan efektif.

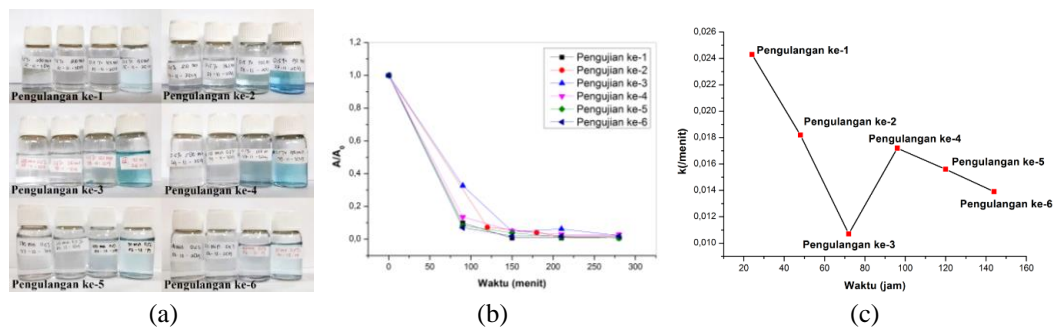
Jika dikaitkan dengan tingkat kecacatan atau *defect states* dari setiap sampel (berdasarkan pada spektrum emisi masing-masing sampel), maka diketahui bahwa keberadaan oksigen vakansi yang dimiliki oleh ZnO: Al dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Hal tersebut berkaitan dengan kekosongan oksigen pada sampel, akan menyebabkan muatan bebas positif (hole) lebih cepat menarik oksigen dan membentuk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang selanjutnya akan memproduksi hidroksil radikal.



Skema reaksi fotokatalitik secara umum dapat dilihat pada beberapa persamaan reaksi (3) s.d (10) [12],



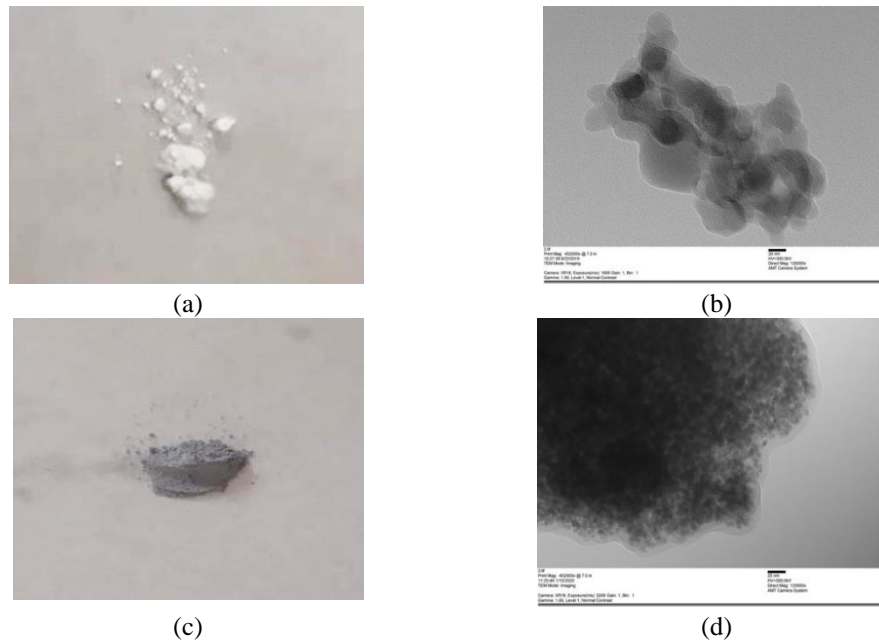
Selain itu, kehadiran ionik  $\text{Al}^{3+}$  pada sampel terdoping akan menginduksi lebih banyak  $\text{O}_2$  pada permukaan  $\text{ZnO}$  sehingga  $\text{O}_2$  akan bertindak sebagai *electron scavenger* yang menghambat terjadinya rekombinasi elektron dan membentuk radikal superoksida. Kontradiktif dengan *defect state* akibat kehadiran oksigen intertisi, yang mana ternyata dapat mengurangi aktivitas fotokatalis karena reaksi antara hole dan oksigen aktif pada permukaan  $\text{ZnO}$ , dapat menyebabkan hole terperangkap sehingga tidak dapat bereaksi dengan ion hidroksil untuk melarutkan polutan.



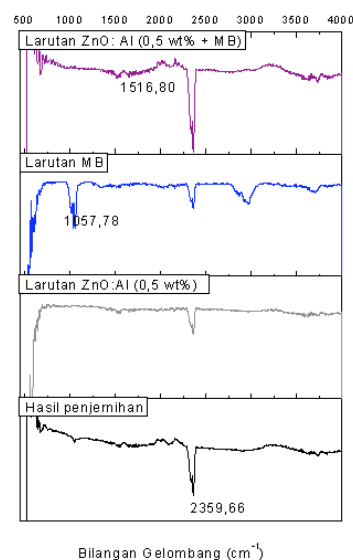
**Gambar 7.** (a) Foto perubahan warna pada larutan uji setiap pengulangan. (b) Perubahan perbandingan absorbansi larutan uji terhadap waktu. (d) Laju reduksi penguraian MB pada larutan uji pada pemakaian berulang

Pengujian fotokatalis berulang dilakukan untuk mengetahui sifat korosi pada sampel khususnya serbuk  $\text{ZnO}:\text{Al}$ . Untuk pengujian berulang ini, larutan yang telah jernih ditambahkan kembali larutan metil biru sehingga didapatkan larutan dengan konsentrasi metil biru yang sama disetiap siklus pengujian. Prosedur pengujian sifat fotokatalitik sama dengan pengujian sebelumnya. Pada penelitian ini pengujian fotokatalis dilakukan sebanyak enam kali dengan kondisi masih mampu menjernihkan air (Gambar 7a). Proses pengujian fotokorosi dihentikan, ketika serbuk  $\text{ZnO}$  telah mengalami perubahan warna.

Perubahan warna yang terjadi, pada dasarnya mengindikasikan terdapat pengurangan kinerja katalis dalam memecah metil biru dan adanya penambahan peran baru bagi ZnO:Al, yaitu sebagai material nano-adsorben. Perubahan puncak absorbansi untuk uji fotokatalis berulang diperlihatkan pada Gambar 7b. Gambar 7c, merupakan perubahan laju kinetik serbuk katalis dalam mendegradasi MB di dalam larutan uji. Terlihat bahwa terjadi penurunan laju reduksi sejak pemakaian kedua, dan ketiga. Hal diluar dugaan terjadi, yaitu adanya peningkatan laju degradasi pada siklus ke-4. Hal ini kemungkinan terjadi akibat senyawa metil biru tidak hanya terurai tetapi turut terempel (mengalami kemisorpsi) dengan ZnO:Al, sehingga proses penjernihan larutan uji berlangsung lebih cepat.



**Gambar 8.** (a) dan (b) Serbuk ZnO: Al sebelum digunakan beserta hasil pencitraan dengan TEM. (c) dan (d) Serbuk ZnO:Al setelah pengujian berulang 6 siklus beserta hasil pemindaian TEM



**Gambar 9.** Hasil karakterisasi FTIR dalam fasa larutan

Hal tersebut juga mengindikasikan bahwa kinerja serbuk ZnO:Al yang berperan untuk memecah senyawa metil biru mengalami penurunan sehingga memunculkan sifat atau karakteristik sebagai material nano-adsorben. Pada siklus kelima, laju degradasi metil biru kembali menurun, dan serbuk katalis mulai mengalami perubahan warna yang terlihat pada Gambar 8c. Selain itu, proses fotokorosi atau fotodissolusi dari katalis ZnO:Al kemungkinan turut terjadi mulai siklus ke 5. Hal ini dapat teramati dari adanya perubahan morfologi ZnO berdasarkan hasil TEM dari sebelum digunakan dan sesudah digunakan pada pemakaian berulang (Gambar 8b dan 8d).

Untuk mengetahui secara pasti penguraian senyawa metil biru (MB), dilakukan karakterisasi FTIR pada empat sampel dalam fasa larutan. Sampel pertama merupakan larutan uji setelah penjernihan fotokatalis (siklus 6-hasil penjernihan) dengan kondisi larutan yang jernih, sampel kedua merupakan serbuk katalis ZnO:Al yang terdispersi dalam air, sampel ketiga merupakan larutan metil biru (MB) dan sampel keempat merupakan campuran larutan ZnO:Al (Al doped ZnO 0,5 wt% + metil biru) yang telah diuji fotokatalisnya sebanyak 6 kali. Gambar 9 menunjukkan bahwa serbuk ZnO tetap mampu mendegradasi metil biru walau telah mengalami fotokorosi/fotodissolusi. Serapan yang terlihat pada larutan MB tidak terlihat lagi baik pada sampel hasil penjernihan atau pada larutan ZnO:Al +MB, khususnya pada bilangan gelombang  $1057,78 \text{ cm}^{-1}$ . Terjadinya peristiwa fotokorosi atau fotodissolusi, diperkirakan terjadi karena adanya perubahan morfologi pada serbuk katalis, seperti yang teramati dari hasil pemindaian TEM (Gambar 9b dan 9d) dan tidak teramatinya gugus serapan bagi ikatan Zn-O pada  $445 \text{ cm}^{-1}$  pada sampel larutan ZnO:Al +MB. Fotodissolusi dapat terjadi akibat penyerapan foton secara terus menerus pada material katalis sehingga menyebabkan ZnO terurai menjadi ion  $\text{Zn}^{2+}$  dan oksigen yang terlarut di air, seperti pada reaksi kimia persamaan (11) [13].



#### 4. Kesimpulan

Penambahan Al sebanyak 0,5 % massa sebagai kationik dopan pada ZnO dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik, dibandingkan dengan ZnO tanpa dopan. Dopan Al dapat menyebabkan ukuran kristal menjadi lebih kecil, khususnya pada bidang orientasi (002). Peningkatan aktivitas fotokatalis pada sampel ZnO:Al tersebut dapat dikaitkan berkurangnya ukuran kristal ataupun distribusi partikel. Reduksi ukuran tersebut tentu saja dapat meningkatkan luas permukaan katalis khususnya pada kristal dengan bidang (002), sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalis. Selain itu, dikaitkan dengan sifat emisi dari kedua sampel, diketahui bahwa keberadaan dopan Al dapat meningkatkan *defect*  $V_o$  (vakansi oksigen) dan mengurangi/meniadakan *defect*  $O_i$ , yang diketahui dapat meningkatkan aktivitas katalis. Pada pengujian berulang dari serbuk ZnO:Al, diketahui bahwa material tersebut masih mampu menghilangkan senyawa MB, walaupun diperkirakan peristiwa yang terjadi tidak murni reaksi fotokatalitik, tetapi terjadi pula peristiwa penyerapan partikel MB pada permukaan ZnO:Al. Hal tersebut ditandai dengan terjadinya perubahan warna pada serbuk katalis. Selain itu, turut diperkirakan bahwa peristiwa penyerapan senyawa MB beriringan dengan proses foto-dissolusi serbuk ZnO menjadi ion  $\text{Zn}^{2+}$ , dan  $\text{O}_2$  di dalam larutan

## Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Dekan FMIPA beserta jajarannya, dan DRPMI Universitas Padjadjaran. Penelitian ini dilaksanakan dengan menggunakan hibah dana penelitian nasional dengan skema Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT), tahun anggaran 2019 berdasarkan kontrak penelitian nomor 2783/UN6.D/LT/2019.

## DaftarPustaka

1. B. Sunandan, K.P. Samir dan D. Joydeep. *Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment*, Nanoscience & Nanotechnology-Asia, 2012, 2.
2. Li, J. Fei dan Junbai. 2009. *Metal Oxide Nanomaterials for Water Treatment*. Weinheim: Nanomaterials for the Life Science.
3. M. Anjum, R. Miandad, M. Waqas, F.Gehany. *Remediation of Wastewater Using Various Nanomaterials*, Arabian Journal of Chemistry (2016).
4. A.R. Hakim dan A. Haris. *Sintesis Fotokatalis ZnO-Al dan Aplikasinya pada Degradasi Fenol dan Reduksi Cd(II) secara Simultan*. Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi (2016) 30.
5. D. P. hanavi, C. G. Afrilia, L. Safriani, A. Aprilia, *Sintesis ZnO serbuk dan penggunaannya sebagai fotoanoda pada sel surya tersensitasi warna*. Jurnal Material dan Energi, Vol 9 No. 1 (2019) 44.
6. M.Ahmad, E.Ahmed, Y.Zhang, N.R. Khalid, J. Xu, M. Ullah. *Preparation of Highly Efficient Al -doped ZnO Photocatalyst by Combustion Synthesis*, Current Applied Physic 3.
7. A. Aprilia, A. Bahtiar, L. Safriani, Ayunita C C, Afifah N, N Syakir, Risdiana, T Saragi, S Hidayat, FitriLawati and R E Siregar. *Time of Growth Dependent of ZnO-Nanorods by Self Assembly Methods and its Structural Properties*. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 196 (2017) 012046.
8. F. Ajala, A. Hamrouni, A. Houas, H. Lachheb, B. Megna, L. Palmisano, F. Parrino. *The Influence of Al Doping on The Photocatalytic Activity of Nanostuctured ZnO: The Role of Adsorbed Water* 445 (2018) 376-384.
9. S. Vempati, J. Mitra, and P. Dawson. *One step synthesis of ZnO nanosheets: a blue white fluophore*. Nanoscale Research Letter, 7:470 (2012).
10. F.Bensouici, M.Bououdina, A.A. Dakhel, T.Souier, R.Tala-Ighil, M.Toubane, A.Iratni, S.Liu, W.Cai. *Al Doping Effect on the Morphology, Structural and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Layer*. Thin Solid Film 616 (2016) 655-661.
11. M. W. Allen, D. Y. Zemlyanov, G.I.N. Waterhouse, J.B. Metson, T.D. Veal, C. F. McConville, and S. M. Durbin. *Polarity effects in x-ray photoemission of ZnO and other wurtzite semiconductors*. Applied Physycs Letter 98, (2011) 101906.
12. C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad. 2018. *A Review of ZnO Nanoparticles as Solar Photocatalysts: Synthesis, Mechanism and Application*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol 81: 536-551.
13. C. M. Taylor, Anyela Ramirez-Canon, J. Wenk and D. Mattia. *Enhancing the photo-corrosion resistance of ZnO nanowire photocatalyst*. Journal of Hazardous Materials 378 (2019) 120799.