

**SIFAT OPTIS LAPISAN ZnO:Ag YANG DIDEPOSISI DI ATAS SUBSTRAT KACA
MENGGUNAKAN METODE CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION (CSD) DAN
APLIKASINYA PADA DEGRADASI ZAT WARNA METHYLENE BLUE**

Dilla Sistesya dan Heri Sutanto

Jurusan Fisika Fakultas Sains dan Matematika Universitas Diponegoro Semarang

ABSTRACT

In this research, ZnO:Ag thin films have been successfully deposited on glass substrates by spray coating technique with a variety of the doped of percent Ag about 2%, 3%, 4% dan 5%. Optical properties ZnO:Ag thin films were characterized by using UV-Vis spectroscopy. Methylene blue as degradation media was used to estimate the photocatalytic activity from deposition samples ZnO:Ag. The research showed that silver doped in ZnO can enhance photocatalytic activity because inhibit the recombination rate. In addition, higher concentration of ion doped, lower band gap energy making electron easily excitate. The result photocatalytic activity of ZnO:Ag able to degrade Methylene blue until 91,37%

Keywords: Photocatalyst, Spray coating, ZnO:Ag, Band gap energy, Methylene blue.

ABSTRAK

Pada penelitian ini lapisan ZnO:Ag telah berhasil dideposisi di atas substrat kaca menggunakan teknik spray coating dengan variasi doping persen Ag sebanyak 2%, 3%, 4% dan 5%. Sifat optik lapisan ZnO:Ag dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi UV-Vis. Methylene blue digunakan sebagai media degradasi untuk mengetahui aktivitas fotokatalis dari sampel lapisan ZnO:Ag yang telah dideposisi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa doping perak yang diberikan pada ZnO dapat meningkatkan aktifitas fotokatalis karena akan menahan laju rekombinasi. Selain itu, semakin besar konsentrasi Ag yang di doped, maka semakin kecil celah pita energi yang membuat semakin mudahnya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Hasil uji aktifitas fotokatalis ZnO:Ag telah mampu mendegradasikan Methylene blue hingga 91,37%.

Kata kunci : Fotokatalis, Spray coating, ZnO:Ag, Celah pita energi, Methylene blue.

PENDAHULUAN

Pasokan air bersih dan segar dunia terus berkurang. Kebutuhan air sudah melebihi pasokan sebagian besar air di dunia. Situasi ini mungkin timbul karena dua alasan utama, yaitu peningkatan populasi yang cepat dan peningkatan jumlah industri yang semakin berkembang. Pembuangan limbah industri, misalnya saja industri tekstil, memberikan

kontribusi terhadap polusi air akibat zat warna yang terlarut [1].

Industri tekstil menggunakan zat warna pada proses produksinya. Salah satu zat warna yang digunakan adalah *Methylene Blue*. Zat warna *Methylene blue* dengan rumus kimia $C_{16}H_{18}ClN_3S$ adalah senyawa hidrokarbon aromatik yang beracun dan merupakan *dye* kationik dengan daya adsorpsi yang sangat kuat. Pada umumnya digunakan sebagai

pewarna sutra, wool dan tekstil [2]. Limbah zat warna berbahaya karena dapat mengakibatkan polutan dalam jumlah yang berlebih. Salah satu teknologi yang sedang dikembangkan untuk mendegradasi berbagai limbah industri adalah proses fotokatalis.

Penelitian dalam dua dekade terakhir telah difokuskan pada penggunaan semikonduktor sebagai fotokatalis. Diantara banyak semikonduktor, titanium oksida (TiO_2) dan seng oksida (ZnO) dianggap lebih baik karena memiliki kapasitas untuk menghilangkan kontaminan pewarna organik karena sifat fisik dan kimianya serta ramah lingkungan

Zinc Oxide (ZnO) merupakan bahan semikonduktor type-n dengan celah pita sebesar 3,37 eV dan energi ikat sebesar 60 MeV [3]. Dalam beberapa tahun terakhir, ZnO adalah material yang banyak diaplikasikan untuk berbagai hal, diantaranya sel surya, laser diode, laser ultraviolet, *thin film*, tranduser piezoelektrik, dan sensor gas [4].

ZnO adalah bahan oksidasi yang baik digunakan sebagai fotokatalis. ZnO telah banyak digunakan untuk menangani berbagai limbah seperti limbah farmasi, limbah percetakan, air limbah pembuatan kertas, dan sebagainya. Aktivitas katalitik dari ZnO jauh lebih baik dari pada bahan lain karena ZnO dapat menyerap cahaya dalam spektrum yang lebih luas dibanding bahan lain. Aktivitas katalitik sebagian besar dipengaruhi oleh dosis dari katalis, konsentrasi reaktan, waktu pencahaayaan, intensitas pencahaayaan, nilai pH dan keadaan atmosfer [5].

Beberapa upaya untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik adalah melalui doping dengan logam atau non logam atau membentuk komposit seperti semikonduktor /semikonduktor, semikonduktor / polimer atau semikonduktor / metal. ZnO yang di doping dengan elemen tertentu akan mengoptimalkan sifat listrik maupun sifat optisnya. Banyak metode yang telah dilakukan untuk elektrodepositi, seperti *atom beam sputtering*, *combustion*, *spray pyrolysis*, *sol-gel*, *metal organic chemical vapor deposition*, *pulsed laser deposition* dan lain-lain.

Penelitian yang telah ada sebelumnya memberikan informasi tentang struktur, sifat listrik dan sifat optik dari ZnO yang dipengaruhi oleh parameter deposisi serta pemberian doping seperti Al, Ga, Y, Mn, Cu, Ag, dan sebagainya. Modifikasi semikonduktor dengan logam mulia telah menarik perhatian yang signifikan karena mereka meningkatkan proses reduksi dan dengan demikian juga meningkatkan proses degradasi fotokatalitik. Di antara logam mulia, Perak (Ag) dipilih karena potensi yang luar biasa sebagai katalitik, non-toksitas dan relatif hemat biaya. Bahan ini juga menunjukkan aktivitas antibakteri. Ag dapat menjebak fotogenerasi elektron dari semikonduktor dan memungkinkan *hole* untuk membentuk radikal hidroksil yang menghasilkan reaksi degradasi spesies organik saat ini.

Pada penelitian ini, dilakukan studi pembuatan film ZnO dengan doping *silver* ($ZnO:Ag$) menggunakan teknik *spray coating* pada temperatur *annealing* 400 °C untuk menganalisis pengaruh persen Ag terhadap karakteristik sifat optis lapisan $ZnO:Ag$ dan degradasi zat warna *methylene blue*.

Penelitian ini diharapkan dapat menghasilkan lapisan $ZnO:Ag$ dengan nilai celah pita energi yang sesuai untuk memaksimalkan aktifitas fotokatalis terhadap degradasi zat warna *methylene blue*. Besarnya konsentrasi Ag akan divariasi untuk mengamati pengaruhnya terhadap perubahan karakteristik sifat optis lapisan $ZnO:Ag$.

DASAR TEORI

Semikonduktor dan Fotokatalisis

Semikonduktor adalah sebuah bahan dengan kondutifitas yang berada diantara insulator dan konduktor. Pita konduksi dan pita valensi memegang peranan penting dalam material semikonduktor. Jarak antara pita konduksi dan pita valensi ini dinamakan celah pita (band gap). Fotokatalisis secara umum didefinisikan sebagai suatu reaksi kimia yang dibantu oleh adanya material katalis padat yang diaktifasi oleh adanya energi foton dari cahaya matahari [6].

Persamaan prosentase degradasi ditunjukkan oleh persamaan (1)

$$\% \text{ degradasi} = (C_o - C_t) / C_o \times 100\% \quad (1)$$

dengan C_o adalah konsentrasi awal, C_t adalah konsentrasi akhir [7].

Celah Pita Energi

Celah pita energi lapisan tipis ZnO:Ag diperoleh melalui pengeplotan data absorpsi menggunakan persamaan transisi langsung (*direct bandgap*) seperti persamaan (2)

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

dengan α adalah koefisien absorpsi, $h\nu$ adalah energi foton (eV) dan A adalah konstanta [8]. Koefisien absorpsi (α) ditentukan berdasarkan data absorbansi atau transmitansi untuk setiap panjang gelombang melalui hubungan fundamental seperti yang ditunjukkan persamaan (3)

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (3)$$

dengan I adalah intensitas cahaya yang ditransmisikan melewati sampel film, I_0 adalah intensitas cahaya datang dan t adalah ketebalan sampel film.

Absorbansi dituliskan dalam persamaan (4)

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (4)$$

Sehingga koefisien absorpsi (α) didefinisikan oleh persamaan (5)

$$\alpha = \frac{2,303 A \rho}{L c} \quad (5)$$

dengan A adalah absorbansi, c adalah konsentrasi larutan (g L^{-1}), L adalah panjang garis edar ($L = 1 \text{ cm}$). Plot $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ dengan mengekstrapolasi bagian linier dari kurva ke garis absorbansi nol memberikan nilai celah pita energi untuk transisi langsung [9].

Zinc Oxide

Zinc Oxide (ZnO) merupakan zat padat berupa serbuk heksagon/amorf yang putih jika dingin, kuning jika panas, pahit dan tidak bau

[10]. *Zinc Oxide* adalah material yang unik, memperlihatkan unsur-unsur bahan semikonduktor, piezoelektrik dan pyroelektrik serta memiliki energi gap yang besar [11].

Keuntungan *Zinc Oxide* dari bahan-bahan semikonduktor pita lebar (wide band semikonduktor) yang populer sebelumnya (SiC dan GaN) adalah selain karena dia bisa dioperasikan dalam lingkungan yang keras dan bersuhu tinggi, juga Efisiensi Quantum yang lebih tinggi, Resistansi yang lebih tinggi untuk keadaan radiasi energi tinggi, dan kemungkinan peng-etsa-an dengan kimia basah (*wet chemical etching*). Kelebihan ZnO yang lain adalah murah, tidak beracun, memiliki stabilitas yang tinggi dalam plasma hidrogen dan siklus panas serta tahan terhadap radiasi [12].

Pendopingan Ag terhadap ZnO

Pendopingan merupakan suatu cara untuk merubah sifat-sifat listrik maupun sifat optik semikonduktor. Ketika semikonduktor didoping dengan impuritas maka semikonduktor menjadi ekstrinsik. Salah satu tujuan dilakukan pendopingan adalah untuk meningkatkan konduksi semikonduktor. Peningkatan konsentrasi elektron juga dapat memperbesar lebar celah pita energi semikonduktor.

Pendopingan juga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis secara signifikan. Menurut Ren dalam jurnal Amornpitoksuk, diantara unsur-unsur yang ada, Ag merupakan unsur yang baik untuk dijadikan bahan dopan karena bisa bertindak sebagai penyerap untuk mengumpulkan fotoelektron yang dihasilkan dari pita konduksi ZnO. Hal ini dapat efektif untuk menghambat rekombinasi elektron-hole sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalitik.

Saravanan menyatakan dalam jurnalnya bahwa perak (Ag) memiliki potensi yang bagus sebagai katalitik karena mampu meningkatkan proses degradasi fotokatalitik dan menunjukkan sifat sebagai antibakteri. Ag dapat menjebak fotogenerasi elektron dari semikonduktor dan memungkinkan *hole* untuk

membentuk radikal hidroksil yang menghasilkan reaksi degradasi spesies organik

Struktur Kristal ZnO dan ZnO:Ag

Pada umumnya ZnO membentuk struktur kristal heksagonal *wurtzite*. Struktur ini dapat digambarkan sebagai kombinasi bergantian subkisi *hexagonal-close-packed* (hcp), dimana tiap subkisi terdiri dari satu jenis atom (misal atom Zn) bergantian dengan atom jenis lain (atom O) sepanjang sumbu *c*. Tiap satu subkisi meliputi empat atom per unit sel, setiap atom Zn dikelilingi oleh empat atom O dan sebaliknya.

Selain struktur kristal *wurtzite*, ZnO juga dilaporkan dapat memiliki struktur kristal kubik *zincblende* dan *rocksalt* [13]. Struktur *rock salt* dari Seng oksida dapat terbentuk pada tekanan yang relativ tinggi [14]. Seng Oksida dapat membentuk struktur *zinc blende* ketika kristal tumbuh pada substrat kubik [15].

Deposisi ZnO:Ag Menggunakan Metode CSD (*Chemical Solution Deposition*)

Metode *Chemical Solution Deposition* (CSD) dapat juga disebut metode *Chemical Bath Deposition* (CBD) atau *sol gel*. Proses *sol-gel* sendiri didefinisikan sebagai proses pembentukan senyawa inorganic melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah di mana dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (*sol*) membentuk fasa cair kontinyu (*gel*) (Hodes, 2002). Metode *spray coating* merupakan proses material pelapis (*feedstock*) sebagai partikel individu didorong dengan aliran gas bertekanan ke suatu permukaan (substrat) [16].

Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer UV-Vis merupakan alat untuk mengukur transmitansi dan absorbansi suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Spektrofotometer berfungsi untuk menghasilkan sinar dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer sebagai alat pengukur intensitas cahaya yang diabsorbsi. Absorbansi dan transmitansi dalam spektrofotometer UV-Vis dapat digunakan

untuk analisis kualitatis dan kuantitatif suatu zat kimia [17].

Hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi dapat ditentukan hukum Lambert-Beer, dengan syarat bahwa sinar yang digunakan harus monokromatik. Pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis akan menghasilkan spektrum, sehingga dapat diketahui absorbansi (serapan) dari sampel. Hubungan antara absorbansi dan konsentrasi ini kemudian dimasukan ke dalam persamaan hukum Lambert-Beer seperti persamaan (6)

$$A = \varepsilon b C \quad (6)$$

dengan A adalah absorbansi, ε adalah absorptivitas molar ($M^{-1}cm^{-1}$), b adalah tebal kuvet (cm) dan C adalah konsentrasi larutan (M).

METODE PENELITIAN

Penelitian yang dilakukan secara umum dibagi menjadi 4 tahap, yaitu: proses pembuatan sol gel ZnO:Ag, proses pelapisan ZnO:Ag pada substrat kaca, karakterisasi lapisan ZnO:Ag menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan pengujian fotokatalis degradasi zat warna *Methylene Blue* menggunakan lapisan ZnO:Ag serta pengujian zat warna *Methylene Blue* hasil degradasi dengan UV-Vis.

Proses pembuatan larutan ZnO serta ZnO:Ag dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel. Mekanisme pembuatan larutan tersebut yaitu; *Zinc Asetat di hidrat* ($Zn(COOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$) dilarutkan ke dalam 2-Propanol ($CH_3CH(OH)CH_3$) pada temperatur ruang dengan konsentrasi dari *Zinc Asetat* 0,3 M. Kemudian MEA diteteskan ke dalam larutan dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik pada temperatur 70°C selama 30 menit, lalu ditambahkan pendoping Ag dan proses pengadukan dilanjutkan hingga didapatkan larutan yang homogen sekitar 30 menit.

Proses deposisi lapisan tipis ZnO dan ZnO:Ag diatas substrat kaca menggunakan teknik *spray coating*. Sebelum proses deposisi, substrat kaca dibersihkan terlebih dahulu dengan metode RCA (*Radio Corporation of*

Amerika) yaitu kaca dicuci dengan *aceton* dan metanol selama 10 menit dengan sistem pencuci ultrasonik untuk menghilangkan pengotor organik seperti lemak dan minyak. Selanjutnya kaca dicuci dengan Aquabides selama 8 menit dan dikeringkan dengan kompresor.

Substrat kaca yang telah kering diletakkan diatas *hot plate* dengan suhu 400°C selama 10 menit, kemudian pada temperatur yang sama *dispray* dengan larutan ZnO secara merata. Perlakuan yang sama juga diberikan untuk penyemprotan ZnO : Ag di atas substrat kaca. Setelah proses deposisi, lapisan didiamkan selama 1 jam masih pada suhu 400°C sebelum suhu akhirnya diturunkan perlahan hingga suhu kamar.

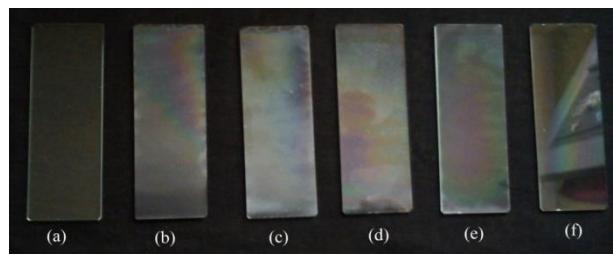
Hasil pengujian sifat optis lapisan ZnO:Ag dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis (*UltraViolet-Visible*) menghasilkan hubungan antara absorpsi lapisan ZnO:Ag terhadap panjang gelombang antara 200-800 nm. Data yang diperoleh digunakan untuk menentukan transmitansi dan celah pita energi. Dari data absorpsi, dibuat grafik hubungan antara panjang gelombang (nm) dengan transmitansi. Cela pita energi ditentukan menggunakan persamaan *direct band gap energy* (2) dan (5) dengan memplotkan $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$.

Larutan *methylene blue* 10 ppm dengan volume 30 ml, diletakkan didalam wadah yang telah berisi lapisan ZnO:Ag, selanjutnya dilakukan uji fotodegradasi zat warna dengan disinari menggunakan cahaya dari lampu UV selama 6 jam. Kemudian sampel dikarakteriasi menggunakan UV-Vis 1240 SA (*Ultra Violet-Visible*) untuk mengetahui *absorbansi* zat warna dari hasil fotodegradasi zat warna dan spektrum panjang gelombang dari *methylene blue*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk membuat lapisan ZnO:Ag di atas substrat kaca dengan variasi persen Ag untuk mengetahui pengaruh variasi persen Ag terhadap karakteristik sifat

optis lapisan, serta mengetahui aktivitas fotokatalis lapisan ZnO:Ag dari pengujian fotodegradasi zat warna *methylene blue*. Proses deposisi lapisan ZnO:Ag dilakukan di atas substrat kaca preparat dengan menggunakan variasi persen Ag dengan suhu *annealing* 400°C selama 1 jam. Setelah lapisan ZnO:Ag terbentuk kemudian dikarakterisasi menggunakan UV-Vis untuk mengetahui nilai celah pita energi, serta UV-Vis 1240SA (*Ultra Violet-Visible*) digunakan untuk mengetahui nilai absorbansi dan panjang gelombang *methylene blue*. Gambar 4.1 menunjukkan lapisan ZnO:Ag yang telah ditumbuhkan pada substrat kaca menggunakan metode *spray coating* dengan variasi persen Ag dengan suhu *annealing* 400°C selama 1 jam.



Gambar 1 Lapisan ZnO:Ag yang ditumbuhkan pada substrat kaca dengan variasi % Ag (a) blank, (b) ZnO, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% dan (f) 5%

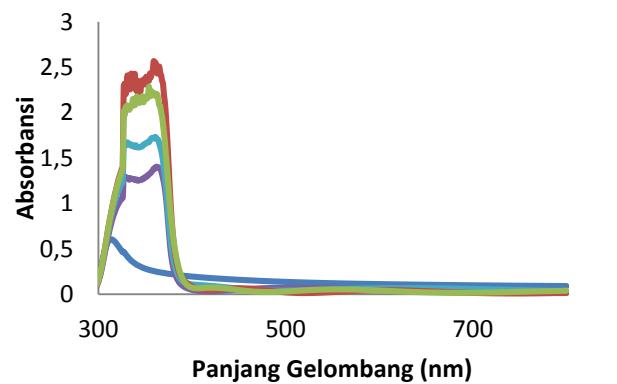
Dapat dilihat dari hasil substrat kaca yang terlapisi lapisan ZnO:Ag menunjukkan bahwa semakin banyak persen Ag yang di doping, maka transmitansi lapisan ZnO:Ag semakin berkurang. Hal ini diperkirakan karena semakin tebal suatu lapisan atau semakin besar konsentrasi Agnya, maka atom penyusunnya akan semakin banyak, begitu pula dengan tumbukan partikel cahaya dengan atom-atom yang semakin sering sehingga semakin sulit untuk cahaya dapat melewatinya.

Pengujian UV-Vis dilakukan dengan menggunakan mesin UV-Vis Spektrometer Lambda 25 Perkin Elmer. Pengujian ini dilakukan dalam rentang panjang gelombang *ultraviolet* – cahaya tampak, yaitu dalam rentang 200 hingga 800 nm. Dari pengujian ini

akan didapatkan data hubungan absorbansi terhadap panjang gelombang penyinaran UV-cahaya tampak, yaitu dalam rentang 200-800 nm. Data yang didapatkan dari pengujian ini diolah untuk mendapatkan nilai celah pita energi masing-masing sampel, sehingga dapat diketahui pengaruh penambahan *doping* perak dengan persentase penambahan yang meningkat terhadap nilai celah pita energi dari masing-masing sampel.

Absorptivitas molar adalah karakteristik suatu zat yang menginformasikan berapa banyak cahaya yang diserap oleh molekul zat tersebut pada panjang gelombang tertentu. Semakin besar nilai absorptivitas molar suatu zat maka semakin banyak cahaya yang diabsorpsi olehnya, atau dengan kata lain nilai serapnya semakin besar.

Spektrum absorpsi UV-vis Lapisan ZnO:Ag menggunakan Spektroskopi UV-Vis (*Ultra Violet-Visible*) dengan variasi %Ag diberikan pada gambar 2.



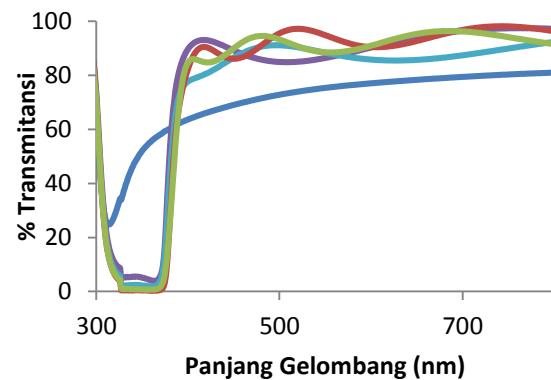
Gambar 2 Spektrum absorpsi UV-Vis lapisan tipis dengan variasi %Ag

— ZnO	— ZnO:Ag 2%	— ZnO:Ag 3%
— ZnO:Ag 4%	— ZnO:Ag 5%	

Serapan paling tinggi lapisan ZnO:Ag berada pada sekitar panjang gelombang 350-360 nm. Puncak absorbansi untuk lapisan ZnO:Ag bergeser kearah panjang gelombang yang lebih besar dibandingkan dengan lapisan ZnO. Terjadi kenaikan nilai absorbansi seiring dengan semakin banyak persen Ag yang diberikan, hal ini mengacu pada persamaan (2.12) yang menyatakan bahwa nilai absorbansi sebanding dengan konsentrasi larutan, sedangkan untuk kasus ini konsentrasi ekivalen dengan densitas dari lapisan. Jadi

dapat dikatakan bahwa semakin besar nilai densitas lapisan, maka semakin besar pula kemampuan absorbansinya.

Transmitansi lapisan ZnO:Ag dihitung menggunakan persamaan (4) ditunjukkan pada gambar 3.



Gambar 3 Transmitansi UV-Vis lapisan tipis dengan variasi %Ag

— ZnO	— ZnO:Ag 2%	— ZnO:Ag 3%
— ZnO:Ag 4%	— ZnO:Ag 5%	

Dari gambar 3 dapat dilihat bahwa hasil pengujian sifat optis lapisan ZnO:Ag secara umum menunjukkan bahwa lapisan tipis yang tumbuh sangat transparan pada rentang panjang gelombang cahaya tampak (400 nm sampai 800 nm) dengan transmitansi rata-rata di atas 80%. Nilai transmitansi dari lapisan ZnO:Ag lebih tinggi dibandingkan lapisan ZnO yang hanya memiliki transmitansi maksimum sekitar 70%. Hal ini diduga karena terjadinya difusi ion Ag⁺ kedalam kisi dari ZnO yang akan melewatkannya cahaya pada panjang gelombang yang lebih tinggi. Suatu substrat tidak akan memiliki nilai transmitansi 100% karena itu malah menandakan bahwa substrat tersebut tidak terlapisi. Secara umum pola spektrum transmitansi dari lapisan ZnO:Ag mempunyai pola yang hampir sama. Tidak ditemukan perbedaan persentase maksimum transmitansi yang signifikan pada keempat jenis sampel. Gambar 3 menunjukkan adanya perubahan transmitansi yang cukup tajam pada rentang panjang gelombang 350-360 nm yang merupakan nilai daerah panjang gelombang *ultraviolet*. Peningkatan persentase transmitansi yang tajam pada rentang panjang gelombang yang sempit sebagaimana

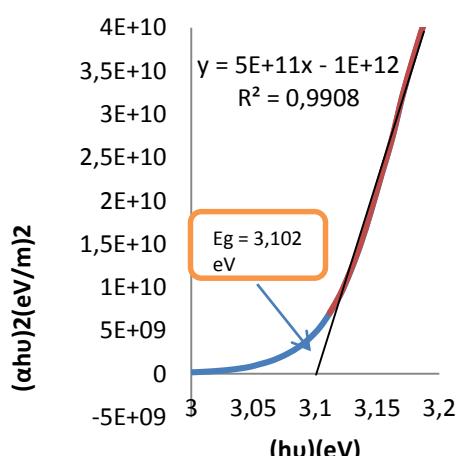
ditunjukkan pada gambar 4.3 menunjukkan bahwa lapisan tipis disusun oleh material dengan stoikiometri kimia yang relatif homogen [18].

Adanya osilasi pada spektrum di panjang gelombang 360-800 menandakan adanya interferensi maksimum dan minimum. Terbentuknya interferensi ini sebagai akibat dari adanya pengaruh pantulan ganda gelombang oleh permukaan lapisan. Menurut Swanepoel (1983), pola interferensi hanya terjadi bila permukaan lapisan yang tumbuh cukup halus dan rata sehingga tidak terjadi kehilangan gelombang oleh peristiwa hamburan di permukaan lapisan [19].

Celah pita energi ZnO:Ag diperoleh melalui pengeplotan data absorpsi menggunakan persamaan transisi langsung (2.8 dan 2.11). Plot $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ ditunjukkan pada gambar 4, dengan mengekstrapolasi bagian linier dari kurva ke garis absorpsi nol memberikan nilai celah pita energi untuk transisi langsung.

Warna biru pada grafik merupakan plotting dari semua data yang didapat, sedangkan warna merah merupakan bagian linear dari grafik yang akan diekstrapolasi menggunakan *trendline* sehingga didapat nilai celah pita energinya.

Gambar 4 memperlihatkan adanya penurunan nilai celah pita energi seiring dengan penambahan persentase Ag yang di *doping* pada sampel. Besarnya nilai celah pita energi untuk %Ag lainnya diberikan oleh tabel 1.



Gambar 4 Plot $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ lapisan ZnO:Ag 5%.

Penurunan celah pita energi terjadi ketika lebar celah pita tersebut mengecil. Perak diperkirakan memiliki celah pita energi sekitar 1,2-1,46 eV [20],[21]. Adanya *doping* perak diduga menyebabkan terbentuknya suatu celah tambahan yang berdampak pada adanya penurunan lebar celah pita untuk terjadinya eksitasi elektron.

Tabel 1 Nilai celah pita energi.

Bahan	Eg (eV)
ZnO	3,347
ZnO:Ag 2%	3,114
ZnO:Ag 3%	3,112
ZnO:Ag 4%	3,105
ZnO:Ag 5%	3,102

Adanya tambahan pita baru tersebut, menyebabkan eksitasi dapat terjadi dari tambahan pita valensi menuju pita konduksi. Oleh karena lebar celah yang mengecil, energi foton yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron juga akan menurun. Hal inilah yang menyebabkan terjadinya penurunan nilai celah pita energi dari sampel material fotokatalis pada penelitian ini.

Pada penelitian ini pengujian fotodegradasi dilakukan untuk mengetahui kemampuan aktivitas dari fotokatalis ZnO:Ag terhadap zat warna *methylene blue* 10 ppm (*part per million*). Proses fotodegradasi memerlukan 3 komponen utama sumber cahaya (foton), senyawa target, dan fotokatalis. Dalam penelitian ini, sumber cahaya berasal dari Lampu UV dengan panjang gelombang ~ 380 nm, senyawa target adalah larutan zat warna *methylene blue* dan fotokatalis ZnO:Ag. Konsentrasi (ppm) zat warna *methylene blue* yang digunakan adalah 10 ppm dengan panjang gelombang

maksimum 664 nm yang diperoleh dari spektra serapan UV-Vis 1240SA.

Reaksi fotokatalis dilakukan dalam sebuah reaktor yang di dalamnya terdapat wadah berisikan substrat kaca yang telah terdeposisi sampel reaktan dengan pemberian larutan zat warna *methylene blue* 10 ppm, kemudian disinari cahaya dari lampu UV. Penyinaran dilakukan selama 6 jam pada larutan zat warna *methylene blue* 10 ppm, masing-masing bervolume 30 ml.

Hasil yang diperoleh dari penelitian menunjukkan bahwa lapisan ZnO:Ag merupakan material fotokatalis yang mampu mendegradasi zat warna *methylene blue*, ini terlihat dari perubahan fisik dari zat warna *methylene blue* yang awalnya berwarna biru menjadi bening (ditunjukkan oleh Gambar 5).

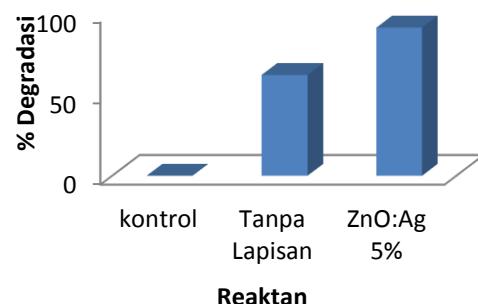


Gambar 5 Hasil pengujian fotodegradasi zat warna *methylene blue* 6 jam (a) kontrol, (b) Penyinaran UV tanpa ZnO:Ag, (c) Penyinaran UV dengan ZnO:Ag 5%.

Gambar 5 memperlihatkan degradasi zat warna *methylene blue* selama 6 jam. Dapat dilihat dari hasil uji fotodegradasi bahwa *methylene blue* 10 ppm dapat terdegradasi lebih baik dengan adanya lapisan ZnO:Ag. Cahaya dari Lampu UV mampu mengeksitasi elektron ZnO:Ag sehingga mengakibatkan eksitasi elektron pada atom penyusun dari pita valensi ke pita konduksi yang akan menghasilkan elektron (e^-), 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 ($\cdot O_2^-$). Selanjutnya *hole* (h^+) akan bereaksi dengan hidroksida logam yaitu hidroksida oksida zink yang terdapat dalam

larutan H_2O membentuk radikal hidroksil ($\cdot OH\bullet$) yang merupakan oksidator kuat untuk mengoksidasi zat warna *methylene blue*. Radikal tersebut akan menyerang polutan sehingga polutan yang ada pada zat pewarna *methylene blue* tersebut akan terdegradasi.. Radikal-radikal ini akan terbentuk terus-menerus selama film ZnO:Ag disinari cahaya lampu UV.

Persamaan (1) digunakan untuk menentukan persentase degradasi. Persentase degradasi konsentrasi zat warna *methylene blue* selama 6 jam diperlihatkan pada gambar 6.



Gambar 6 Persentase degradasi konsentrasi zat warna *methylene blue* pada fotodegradasi 6 jam.

Terlihat bahwa dengan adanya penambahan lapisan ZnO:Ag membuat persentase degradasi zat warna *methylene blue* semakin meningkat yakni sebesar 91,37%. Nilai persentase degradasi ini lebih besar dibandingkan persentase degradasi *methylene blue* yang tidak diberi lapisan ZnO:Ag yakni 62,28% dengan penyinaran UV yang sama selama 6 jam.

KESIMPULAN

Lapisan ZnO:Ag telah berhasil ditumbuhkan di atas substrat kaca dengan metode *spray coating*, dengan variasi %Ag 2%, 3%, 4% dan 5%. Semakin besar persentase Ag yang *didoping* maka nilai absorbsinya cendrung semakin meningkat, %transmitansinya menurun dan semakin kecil nilai celah pita energinya. Pengujian fotodegradasi lapisan ZnO:Ag pada larutan *methylene blue* menunjukkan bahwa fotokatalis ZnO:Ag mampu mendegradasi zat warna sebesar 91,37%.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Saravanan, R., Karthikeyan N., Gupta V.K , Thirumal E., Thangadurai P., Narayanan V., A. Stephen. *ZnO/Ag nanocomposite: An efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light.* Materials Science and Engineering (2013) MSC-03838.
- [2] Palupi, Endang, 2006. *Degradasi methylene blue dengan metoda Fotokatalisis dan fotoelektrokatalisis menggunakan Film TiO₂.* Institut Pertanian Bogor: Bogor.
- [3] Duan,L., Lin, B., Zhang, W., Zhong.S., Fu, Z., *Enhancement of ultraviolet emissions from ZnO films by Ag doping,* 88 (2006) 232110.
- [4] N.L. Tarwal, P.S. Patil, *Enhanced photoelectrochemical performance of Ag-ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique* .56 (2011) 6510-6516.
- [5] Meng, Z., Juan,Z., *Wastewater treatment by photocatalytic oxidation of Nano-ZnO.* 12 (2008) 1-9.
- [6] Ningsih, T.S. *Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalisis Ni²⁺ - ZnO Berbasis Zeolit Alam.* FakultasTeknik. Universitas Indonesia.
- [7] Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., Sangkanu, S., Sukhoom, A., Muensit, N., Baltrusaitis,J., *Synthesis, Characterization, photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO powders modified with a diblock copolymer.* 219 (2012) 158-164.
- [8] Abdullah, Mikrajuddun. 2010. *Karakterisasi Nanomaterial.* Rejeki Putera : Bandung.
- [9] Sujana, M.G., Chattopadyay, K.K. and Anand, S., 2008, *Characterization and Optical Properties of Nano-Ceria Synthesized by Surfactant-Mediated Precipitation Technique in Mixed Solvent System,* Applied Surface Science 254, Science Direct, 7405–7409.
- [10] Arsyad, M Natsir. 2001. *Kamus Kimia Arti dan Penjelasan Ilmiah.* Jakarta : PT Gramedia Pustaka Utama.
- [11] Adi, M., Budi,W.S., Firdausi,K.S., 2007. *Studi Efek Magneto Optis pada Lapisan Tipis (ZnO) Menggunakan Interferometer Michelson.* Undip: Semarang.
- [12] Darajat, S, Aziz, H, Alif A, 2008, *Seng Oksida Sebagai Fotokatalis pada Proses degradasi Senyawa Metilen Biru.* J. Ris Kim Vol I, No 2, Maret 2008 ISSN :1978-628X
- [13] Dengyuan, H., Xiaoping. Z., *Effect of Ar Pressure on Properties of ZnO:Al Films Prepared by RF Magnetron Sputtering,* 2005.
- [14] Ozgur, U. et al, 2005, *A comprehensive review of ZnO materials and devices.* Applied Physics Review
- [15] Callister, William D, 2007, *Materials Science and engineering an Introduction.* John Wiley and Sons. 2007.
- [16] Prawara, B., 2006, *Rancang Bangun Thermal Spray Coating Dengan Menggunakan Sistem Hight Velocity Oxygen Fuel.* Kegiatan: 4977.0127: Rekayasa Peralatan.
- [17] Khopkar, S.M., 2002, *Konsep Dasar Kimia Analitik, Terjemahan Basic Concepts of Analytical Chemistry,* Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta.
- [18] Saragih, Horasdian. 2010. *Sifat Optik Lapisan Tipis In₂O₃ yang Ditumbuhkan dengan Metode MOCVD.* Bandung: FMIPA ITB.
- [19] Swanepoel, R., 1983, *Determination of thickness and optical constants of*

- amorphous silicon, *Journal Physics E: Science and Instrument.*, 16, 1214.
- [20] Pathak, Dinesh. 2010. *Effect of Substrat Temperatur on the Structural, Optical and Electrical Properties of Silver-Indium- Selenide Films Prepared by Using Laser Ablation.* India :Indian Institut of Technology Roorkee.
- [21] Watase, Seiji. *Direct Electrodeposition of 1.46 eV Bandgap Silver(I) Oxide Semiconductor Films by Electrogenerated Acid.* *Chem. Mater.*, 2008, 20 (4), pp 1254–1256.