

STUDI PREPARASI SENYAWA ZnO:TiO₂ SEBAGAI MATERIAL FOTOKATALIS

LUTFI NAUFAL RAMADHIKA*, ANNISA APRILIA, LUSI SAFRIANI

*Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363*

Abstrak. Material ZnO dan TiO₂ merupakan material yang sering digunakan sebagai material fotokatalis dikarenakan memiliki karakteristik aktivitas fotokatalitik pada rentang penyinaran sinar ultraviolet (UV). Penggabungan dua metal oksida ini diharapkan dapat memanfaatkan sifat unggul dari keduanya, seperti luas permukaan yang tinggi diperankan oleh TiO₂, sedangkan mobilitas pembawa muatan (elektron) dan absorbsi (serapan) yang tinggi diperankan oleh ZnO. Serbuk ZnO:TiO₂ disintesis dengan metode sol gel menggunakan larutan prekursor *zinc acetate dihydrate* dan *titanium tetra isopropoxide* dengan variasi persen massa (wt%) sebesar 1:1; 0,8:0,2; 0,6:0,4; 0,4:0,6; dan 0,2:0,8. Pengamatan karakteristik senyawa yang dihasilkan meliputi morfologi, sifat optik (absorbansi dan fotoluminesensi) serta struktur kristal. Degradasi senyawa metil biru yang terlarut di dalam air dilakukan untuk menganalisis sifat fotokatalitik senyawa senyawa dengan penyinaran lampu UV selama 360 menit. Energi gap dari gabungan senyawa ZnO:TiO₂ yang diamati dari pengukuran spektrum UV-Vis sekitar 3,11 – 2,99 eV. Berdasarkan hasil pengukuran fotoluminesensi, seluruh sampel serbuk ZnO:TiO₂ yang telah dikalsinasi pada suhu 500 °C memiliki *defect* berupa kekosongan Ti akibat kualitas kristal TiO₂ yang terbentuk kurang baik. Struktur kristal dari senyawa yang dihasilkan sebelum kalsinasi 500°C, memiliki struktur *hexagonal wurtzite* pada ZnO namun puncak difraksi kristal TiO₂ tidak teramati. Selain disebabkan oleh kondisi pH larutan ketika proses sintesis berlangsung, hal ini kemungkinan terjadi karena kristal TiO₂ tidak terbentuk, sehingga dibutuhkan proses kalsinasi tambahan pada suhu yang lebih tinggi untuk memfasilitasi terbentuknya TiO₂ anatase. Hasil uji fotokatalis terbaik diperoleh dari perbandingan ZnO:TiO₂ dengan perlakuan kalsinasi tambahan sebesar 0,4:0,6 dengan konstanta laju degradasi polutan 0,006/menit.

Kata kunci: *senyawa ZnO:TiO₂, metode sol-gel, fotokatalis, polutan pewarna*

Abstract. ZnO and TiO₂ are commonly used as photocatalysts material due to photoactivity characteristics. The combination of these two metal oxides is estimated can increase the photocatalytic activity due to the advantages of each characteristic. Titanium dioxide has a larger surface area, meanwhile ZnO has a better electron mobility and photon absorber. The ZnO:TiO₂ composite powder was synthesized by the sol-gel method using zinc acetate dihydrate and titanium tetra isopropoxide as raw materials. The composition of ZnO and TiO₂ was varied at weight percent ratio (wt%) of 1:1; 0,8:0,2; 0,6:0,4; 0,4:0,6; and 0,2:0,8. The characteristics of morphology, optical, and crystal structures was investigated. The degradation of methylene blue concentration using these materials was carried out to determine the photocatalytic activity of each samples under UV-C light irradiation for 360 minutes. The energy gap of ZnO:TiO₂ composite were calculated from absorbance spectra have a value around 3,11 – 2,99 eV. The ZnO:TiO₂ composite before calcination at 500°C, only shows a hexagonal wurtzite structure which is attributed to ZnO. Unfortunately, the diffraction peak of TiO₂ crystal structure was not observed. This is probably occurred due to the low quality of TiO₂ crystals caused by the pH conditions of precursor solution during synthesis process. The further calcination at 500°C was carried out in order to facilitate the anatase phase TiO₂ crystals. The best photocatalyst activity was observed and obtained by ZnO:TiO₂ (0,4:0,6) with high temperature calcination with degradation rate constant of 0,006 /minute.

Keywords: *ZnO:TiO₂ composite, sol-gel method, photocatalyst, dye pollutants*

1. Pendahuluan

Air merupakan kebutuhan pokok setiap makhluk hidup di bumi. Seiring berjalannya waktu, meningkatnya jumlah populasi berbanding lurus pada meningkatnya kebutuhan akan air, padahal menurut siklus hidrologi, jumlah air adalah tetap [1]. Limbah industri yang berupa cairan merupakan

*Email : lutfi17002@mail.unpad.ac.id

masalah utama dalam lingkungan industri tekstil yang memberikan pengaruh paling luas, karena karakteristiknya memberikan dampak negatif terhadap perairan disekitarnya. Dalam beberapa tahun terakhir, banyak penelitian difokuskan pada fotokatalitik untuk degradasi polutan organik yang terlarut di dalam air menggunakan material semikonduktor. Degradasi polutan organik menggunakan material fotokatalis dengan penyinaran sinar matahari merupakan salah satu solusi untuk mengatasi pencemaran air.

Fotokatalis merupakan suatu proses yang dibantu oleh adanya cahaya dan material katalis, untuk memecah zat beracun dan mengubahnya menjadi produk tidak beracun. Proses fotokatalisis menggunakan sifat unik nanomaterial telah diterapkan dalam berbagai macam aplikasi seperti degradasi polutan baik yang berada di udara/atmosfer dan air. Beberapa nanomaterial seperti oksida logam, semikonduktor, logam, dan *graphene* telah memperlihatkan pengaruh/dampak yang besar pada proses fotokatalisis karena sifat optiknya yang dapat ditingkatkan dan dapat dikontrol [2].

Material fotokatalis umumnya berupa semikonduktor, yang dapat menghasilkan pembawa muatan ketika menyerap foton dengan energi yang setara energi gap-nya ($h\nu \geq \text{energi gap}$). Sebagai hasil dari interaksi antara foton dengan bahan semikonduktor ini, terjadi pembentukan pembawa muatan yaitu elektron (e^-) dan lubang (h^+). Molekul air (H_2O) yang ada di sekitarnya teroksidasi sebagai hasil interaksi dengan h^+ sehingga menimbulkan radikal hidroksil ($\bullet OH$). Sedangkan reduksi molekul oksigen (O_2) oleh elektron yang selanjutnya menghasilkan anion superoksida ($\bullet O^-$) dan hidrogen peroksida (H_2O_2). Reaksi kimia berkelanjutan akan menghasilkan radikal $\bullet OH$ yang mengurai/memecah senyawa polutan yang bersifat toksik menjadi material CO_2 , H_2 dan asam mineral yang bersifat non-toksik [3]. Diantara berbagai oksida semikonduktor, TiO_2 dan ZnO adalah dua jenis material fotokatalis memiliki besar energi gap pada rentang yang sama dan keduanya umum digunakan karena memiliki sifat elektronik, kimia dan optik yang sangat baik [4]. Dibandingkan dengan TiO_2 , ZnO memiliki karakteristik diantaranya potensial reduksi dan mobilitas elektron yang tinggi, namun memiliki luas permukaan kontak yang lebih rendah [5, 6]. Sedangkan TiO_2 memiliki karakteristik luas permukaan kontak yang lebih besar namun memiliki mobilitas elektron yang lebih rendah [7]. TiO_2 memiliki tiga jenis struktur kristal, yaitu rutil, anatase, dan brookit, dimana hanya struktur rutil dan anatase yang cukup stabil keberadaannya.

Untuk meningkatkan sifat/karakteristik optik ataupun elektronik suatu bahan, maka dilakukanlah pengotoran (*doping*) ataupun penggabungan dengan unsur/senyawa tertentu. Penggabungan ZnO dan TiO_2 telah dilaporkan dapat menghasilkan karakteristik bahan fotokatalis yang lebih baik khususnya dalam proses absorpsi foton, transfer muatan dan peningkatan luas aktif permukaan [8]. Diharapkan penggabungan keduanya dapat memiliki luas permukaan aktif yang lebih besar dengan memiliki mobilitas elektron yang tinggi. Logikanya, saat penggabungan dua bahan yang memiliki sifat dan cara kerja yang sama maka akan terjadi pengoptimalan kinerja katalis. Oleh sebab itu pada penelitian ini dilakukan studi dalam pembuatan material senyawa ZnO dan TiO_2 . Diharapkan senyawa yang dihasilkan memiliki karakteristik fotokatalitik yang lebih baik dibandingkan dengan material tunggalnya, sehingga dapat mengurai senyawa organik dan anorganik yang terlarut dalam air secara lebih efektif dan efisien.

2. Metoda Penelitian

Penelitian ini terdiri dari beberapa tahapan. Tahapan diawali dengan proses sintesis material $ZnO:TiO_2$ menggunakan metode sol-gel, dilanjutkan dengan karakterisasi optik, morfologi, dan struktur dari serbuk $ZnO:TiO_2$ yang telah dihasilkan. Kemudian dilakukan proses pengujian sifat

fotokatalitik dengan menggunakan larutan uji metilen biru dengan penyinaran menggunakan lampu UV-C. Lampu UV-C digunakan dengan maksud untuk mempercepat reaksi degradasi, dikarenakan sinar UV-C memiliki energi yang besar dibandingkan dengan UV-A dan B. Bahan yang digunakan pada pembuatan sintesis ZnO diantaranya *zinc acetate dihydrate* ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 98%) sebagai prekursor, *methanol* sebagai pelarut, dan NaOH sebagai katalis. Sedangkan untuk pembuatan TiO₂ digunakan *ethanol* sebagai pelarut, *deionized water*, *Titanium (IV) isopropoxide* (TTIP) Aldrich 97% sebagai prekursor, dan HCl sebagai zat untuk mempercepat reaksi (katalis).

Proses sintesis partikel ZnO dan TiO₂ menggunakan metode sol-gel dalam sistem *reflux* dan keduanya dilakukan secara terpisah. *Zinc acetate dihydrate* (1 gr) dilarutkan dengan 42 mL *methanol* dan NaOH (0,28 gr) dilarutkan dengan 23 mL *methanol*. Kemudian keduanya dicampurkan menggunakan sistem *reflux* pada suhu 65°C. Larutan prekursor yang sudah mengalami perubahan warna larutan menjadi putih susu (*milky white*) diendapkan selama 48 jam. Endapan tersebut kemudian dipisahkan dari larutan sehingga ZnO gel telah didapatkan. Pembuatan serbuk TiO₂ dalam bentuk sol, diawali dengan mencampurkan 1,2 mL *ethanol* dan 0,6 *deionized water*, kemudian ditambahkan *Pluronic* (1,25 gr). Setelah itu diteteskan HCl hingga pH larutan sekitar 3,5, kemudian diteteskan *Titanium Tetra Isopropoxide* (TTIP) sebanyak 5,5 mL. Larutan pembentukan TiO₂ disimpan diatas *hotplate* 60°C selama ±16 jam. ZnO gel dan TiO₂ sol yang terbentuk kemudian dilarutkan dengan 1,5 mL *methanol* dan dicampur. Sampel yang telah dicampur tersebut kemudian dipanaskan menggunakan *oven vacuum* selama 8 jam pada temperatur 150°C. Setelah itu dilakukan kalsinasi selama 60 menit pada temperatur 500°C.

Senyawa ZnO:TiO₂ yang telah terbentuk kemudian diamati morfologinya *Scanning Electron Microscop/Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* (SEM-EDS). Pengamatan sifat optik meliputi spektrum absorbansi dan fotoluminesensi dilakukan untuk mendapatkan informasi mengenai tingkat atau keadaan energi yang berkaitan dengan cacat/*defect* pada bahan. Struktur kristal senyawa ZnO:TiO₂ diketahui berdasarkan karakterisasi *X-Ray Diffraction Spectroscopy* (XRD).

Proses pengujian sifat fotokatalitik dilakukan menggunakan metilen biru (MB) sebagai larutan uji dengan penyinaran menggunakan lampu UV-C. Proses diawali dengan membuat larutan MB dengan melarutkan 3,2 gr serbuk dengan 3.000 mL DI Water. Setelah itu mendispersikan 2,5 gr/L katalis dengan 47,5 mL larutan MB. Penyinaran dilakukan tegak lurus terhadap sampel menggunakan lampu UV-C 8 watt. Proses dilanjutkan dengan mengaduk larutan menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada kondisi gelap. Selanjutnya melakukan penerangan pada campuran larutan MB selama 360 menit. Selama interval 90 menit, 6 ml campuran larutan diambil untuk pengujian. Perubahan warna larutan MB sebagai fungsi waktu diidentifikasi menggunakan spektroskopi UV-Vis.

3. Hasil dan Pembahasan

Sintesis senyawa ZnO:TiO₂ dilakukan dalam tiga tahap yaitu sintesis ZnO gel, sintesis TiO₂ serbuk dan kemudian sintesis senyawa ZnO:TiO₂. ZnO telah berhasil disintesis menggunakan metode sol-gel dengan pelarut *methanol* sehingga menghasilkan serbuk ZnO. Sintesis diawali dengan melarutkan *Zinc Acetate Dihydrate* dengan *methanol* dan dipanaskan selama 30 menit pada temperatur 65°C dalam sistem refluks. Kemudian menambahkan katalis NaOH kedalam larutan yang sudah homogen tersebut untuk mempercepat reaksi. Pada proses tersebut terjadi perubahan warna dari bening menjadi putih keruh setelah penambahan katalis selama ±60 menit. Proses ini menunjukkan proses hidrolisis dan kondensasi.

Dalam sistem refluks, diberikan pemanasan pada temperatur 65°C mengakibatkan terjadinya perubahan warna dari putih keruh kembali menjadi bening yang menandakan terjadinya proses kondensasi, serta menandakan fasa *sol* sudah terbentuk. Proses ini terus berlanjut sampai larutan berubah warna lagi menjadi putih susu, yang menandakan fasa *gel* sudah terbentuk [9]. Kemudian dilakukan proses *aging* pada larutan dengan mendinginkan larutan didalam botol duren selama 48 jam dalam keadaan suhu ruang. Endapan diambil dan dicuci menggunakan n-hexane untuk membuang residu pada bahan yang tidak mengalami reaksi. Pencucian dilakukan selama 3x lalu endapan diambil dengan kondisi berbentuk *gel*. Pada pembuatan TiO_2 serbuk, diawali dengan mengaduk *ethanol* dan *DI water* selama 30 menit tanpa pemanasan. Setelah itu, selagi masih diaduk *Pluronic* ditambahkan dan pengadukan dilanjutkan sampai *Pluronic* larut tanpa adanya penggumpalan sekitar ± 15 menit. Kemudian menambahkan HCl sebagai katalis untuk mempercepat reaksi, pada proses ini juga akan terbentuk TiO_2 *sol* berwarna kekuningan [10]. *Titanium Tetra Isopropoxide 97%* (TTIP) diteteskan selagi pengadukan konstan, lalu larutan terus diaduk selama 16 jam pada temperatur 60°C .

Untuk pembuatan senyawa $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$, ZnO *gel* dan TiO_2 *sol* yang didapat dilarutkan dengan *methanol* pada wadah terpisah. Hal ini dilakukan agar proses penggabungan senyawa terjadi dalam fasa yang sama. Setelah itu, keduanya disatukan dan dilakukan *oven vacuum* selama 8 jam pada temperatur 150°C . Proses ini dilakukan untuk mendapatkan struktur kristal *wurtzite* pada ZnO . Tetapi pada kondisi ini ternyata kristal TiO_2 diperkirakan belum terbentuk, sehingga dilakukan pemanasan pada temperatur 500°C untuk mendapatkan fasa anatase pada TiO_2 . Variasi perbandingan antara senyawa ZnO dan TiO_2 diperlihatkan pada Tabel 1.

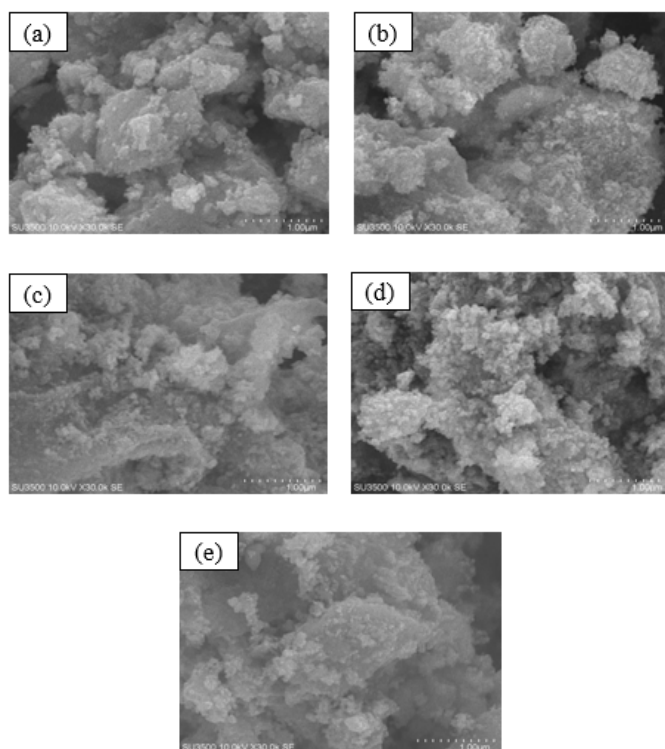
Tabel 1. Rasio Perbandingan ZnO dan TiO_2 dalam pembentukan senyawa $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$

Sampel $\text{ZnO-gel}:\text{TiO}_2\text{-sol}$	ZnO (wt%)	TiO_2 (wt%)
1:1	100	100
0,8:0,2	80	20
0,6:0,4	60	40
0,4:0,6	40	60
0,2:0,8	20	80

Berdasarkan hasil pencitraan SEM pada Gambar 1, masing-masing senyawa ZnO dan TiO_2 tidak dapat teramati disebabkan serbuk $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ mengalami aglomerasi. Morfologi permukaan serta ukuran partikel serbuk $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ tidak dapat dianalisis melalui hasil pencitraan ini sehingga diperlukan perangkat SEM dengan resolusi pindaian yang lebih tinggi (FE-SEM) atau karakterisasi tambahan menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM).

Hasil pengukuran EDS yang diperlihatkan dalam Tabel 2 menunjukkan bahwa dalam senyawa $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ terdapat tiga atom dominan yakni Zn, O, dan Ti. Dari hasil ini, atom Zn dan O berasal dari molekul ZnO yang terbentuk dari proses sintesis begitupun halnya atom Ti dan O yang berasal dari molekul TiO_2 . Secara stoikiometri perbandingan atomik% Zn dan O adalah 1:1 sedangkan untuk atomik% Ti dan O adalah sekitar 1:2, sehingga seharusnya nilai perbandingan ketiganya adalah 1:3:1. Pada sampel $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ didapatkan atomik% dari unsur Zn dan Ti sudah mendekati perbandingan variasi komposisi antara ZnO-gel dan $\text{TiO}_2\text{-sol}$. Pada sampel 1:1 didapat perbandingan atomik% 1 dan 0,90; pada sampel 0,8:0,2 didapat perbandingan atomik% 1 dan 0,80; serta pada sampel 0,6:0,4

didapat 1 dan 0,31. Tetapi untuk sampel 0,4:0,6 menunjukkan perbandingan Zn dan Ti yang kurang sesuai. Nilai rasio yang tidak sesuai secara stokiometri kemungkinan dipengaruhi proses sintesis yang telah dilakukan tidak tepat. ZnO-gel memiliki kondisi pH basa sedangkan TiO₂ sol bersifat asam. Ketika senyawa gabungan didominasi oleh ZnO-gel maka TiO₂ akan terhambat pembentukannya. Hal ini berdasarkan data EDS, untuk ZnO-gel dengan konsentrasi 0,8 sampai dengan 0,4 bagian, atom Ti yang teridentifikasi lebih kecil. Sedangkan Ketika TiO₂-sol yang dominan (0,8 bagian), maka keberadaan atom Ti lebih mendominasi. Hal ini disebabkan TiO₂ hanya dapat terbentuk pada saat kondisi asam. Selain itu, ketidaksesuaian kadar pH antara ZnO-gel dan TiO₂-sol dapat menyebabkan pembentukan cacat/*defect* pada senyawa yang dihasilkan. Diperkirakan *defect* yang terbentuk adalah oksigen interstisi, dimana dibuktikan dengan unsur O yang tinggi dari setiap sampel.



Gambar 1. Hasil karakterisasi SEM dengan perbesaran 30.000x (a) 0,2:0,8; (b) 0,4:0,6; (c) 0,6:0,4; (d) 0,8:0,2; (e) 1:1.

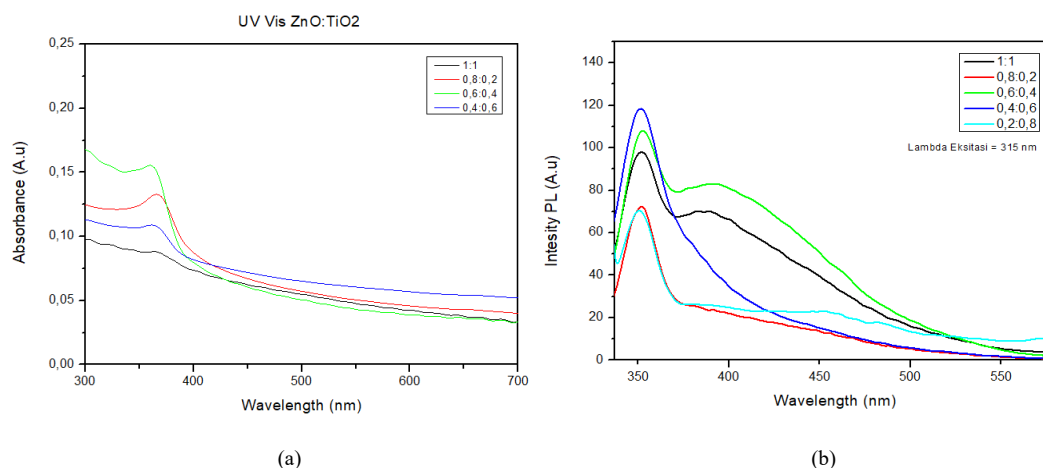
Tabel 2. Hasil EDS Sampel ZnO:TiO₂.

<i>Sampel (ZnO:TiO₂)</i>	<i>Elemen</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>	<i>Zn : O :Ti</i>
1:1	O	34,52	69,41	1 : 4,35 : 0,90
	Ti	22,89	14,44	
	Zn	34,52	15,95	
0,8:0,2	O	24,35	56,08	1 : 1,53 : 0,08
	Ti	4,07	3,12	
	Zn	64,66	36,44	
0,6:0,4	O	23,30	53,52	1 : 1,66 : 0,31
	Ti	13,15	10,09	
	Zn	57,28	32,20	
0,4:0,6	O	28,50	59,39	1 : 2,50 : 0,53
	Ti	18,28	12,72	
	Zn	46,48	23,71	
0,2:0,8	O	38,43	67,52	1 : 7,49 : 2,22
	Ti	34,13	20,03	
	Zn	20,95	9,01	

Hasil pengukuran spektroskopi UV-Vis diperlihatkan pada Gambar 2 yaitu untuk spektrum absorpsi larutan ZnO:TiO₂ dalam pelarut *DI water*. Spektrum absorbansi ditunjukkan pada rentang panjang gelombang 300 – 400 nm. Puncak absorbansi sampel 1:1; 0,8:0,2; 0,6:0,4; dan 0,4:0,6 berturut-turut berada pada panjang gelombang 366 nm, 365 nm, 361 nm, dan 360 nm. Panjang gelombang *cut-off* diperoleh dengan membuat garis antara sumbu-x (panjang gelombang) dan sumbu-y (absorbansi) dari kemiringan spektrum. Dengan menggunakan nilai panjang gelombang *cut-off*, energi gap senyawa ZnO:TiO₂ dapat ditentukan, diperlihatkan dalam Tabel 3.

Tabel 3. Energi Gap Sampel ZnO:TiO₂ yang disesuaikan dengan Panjang Gelombang Cut-Off.

Sampel ZnO:TiO₂	$\lambda_{cut-off}$ (nm)	Energi Gap (eV)
1:1	414,02	2,99
0,8:0,2	401,34	3,05
0,6:0,4	398,13	3,11
0,4:0,6	403,20	3,07



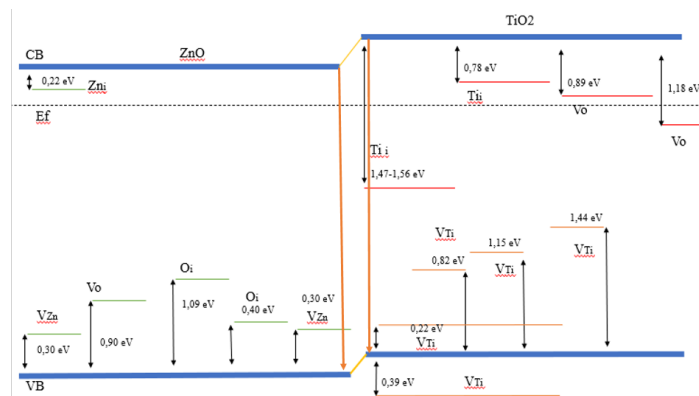
Gambar 2. (a) Hasil pengukuran spektrum absorpsi ZnO:TiO₂ menggunakan spektroskopi UV-Vis. (b) Grafik pengukuran spektrum PL serbuk ZnO:TiO₂.

Energi gap senyawa ZnO:TiO₂ memiliki nilai yang bervariasi bergantung pada komposisi ZnO dan TiO₂. Hal ini sesuai dengan hasil yang telah dilaporkan oleh Gaurav et al. [11] yaitu bahwa *bandgap* bervariasi karena ekspansi pita konduksi dan pita valensi ZnO berkaitan dengan variasi rasio volume dari TiO₂ dan ZnO. Selain itu, terlihat adanya peningkatan absorpsi di daerah cahaya tampak yang kemungkinan diperankan oleh kandungan Ti di dalam senyawa. Hasil pengukuran spektrum fotoluminesensi (PL) dilakukan untuk melihat sifat optik dari senyawa ZnO:TiO₂. Karakterisasi spektrum fotoluminesensi dilakukan pada panjang gelombang 337 nm – 600 nm menggunakan panjang gelombang eksitasi 315 nm. Hasil pengukuran fotoluminesensi diperlihatkan pada Gambar 2(b). Terdapat satu puncak dominan dari hasil PL untuk senyawa ZnO:TiO₂ dengan komposisi 1:1, puncak dominan bersesuaian dengan energi 3,51 eV. Pada komposisi 0,8:0,2 berada di 3,57 eV, komposisi 0,6:0,4 di 3,51 eV, komposisi 0,4:0,6 di 3,52 eV dan komposisi 0,2:0,8 di 3,53 eV. Selain itu terdapat puncak lain dengan intensitas yang rendah dan lebar pada rentang 370 – 550 nm. Puncak dominan pada panjang gelombang 350 nm kemungkinan berasal dari emisi radiatif oleh elektron yang bertransisi dari pita konduksi ZnO dan/atau pita konduksi TiO₂ menuju tingkat keadaan energi *defect* berupa vakansi Ti.

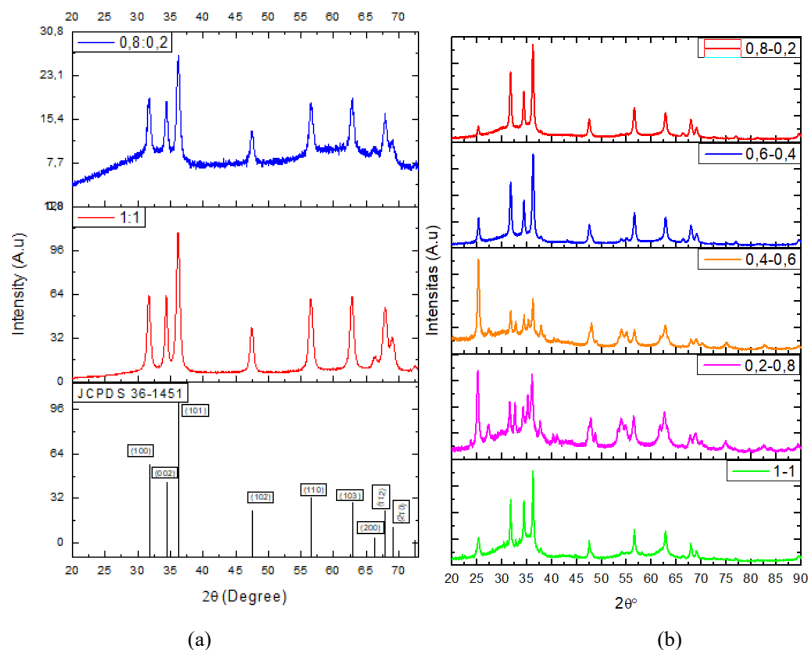
Ilustrasi tingkatan energi yang kemungkinan terbentuk pada senyawa dapat dilihat pada Gambar 4. Sedangkan puncak lebar lainnya dapat dikaitkan dengan keberadaan cacat intrinsik meliputi, impuritas, dan cacat struktur seperti kekosongan oksigen (*oxygen vacancies*), kekosongan Zinc (*zinc vacancies*), oksigen interstisi, zinc interstisi ataupun titanium interstisi. Senyawa ZnO:TiO₂ diasumsikan memiliki kelebihan oksigen (oksigen interstisi) berdasarkan data EDS.

Emisi radiatif yang berasal dari rekombinasi elektron dan *hole* pada sampel dapat teramat menggunakan spektroskopi fotoluminesensi (PL). Emisi yang didapat dari setiap sampel kemungkinan berasal dari peristiwa ketika elektron terlepas dari *hole* di pita valensi dan berdiam diri di pita konduksi. Elektron tersebut kemudian berdifusi menuju daerah persambungan kemudian ber-rekombinasi dengan *hole* di pita valensi yang lebih rendah atau di tingkat keadaan *defect* Ti vakansi, sehingga menghasilkan emisi yang terpancarkan energinya akan lebih besar dari *energy gap*. Ranbir Singh et al. [12] melaporkan bahwa rentang perbedaan pita valensi antara ZnO dengan

TiO₂ sekitar 0,05 eV. Sedangkan perbedaan pita konduksi ZnO dan TiO₂ sekitar 0,3 eV. Reinosa et al. [13] menambahkan bahwa pada panjang gelombang 350 – 550 nm menunjukkan rekombinasi *hole*-elektron yang melintasi dan menangkap emisi yang terpancarkan di permukaan sehingga menandakan kekosongan oksigen (*vacancy*). Selain itu, Wei Li et al. [14] menyatakan pada ZnO murni terjadi dua puncak emisi dimana puncak emisi kuat berada pada 380 nm di daerah ultraviolet yang berasal dari rekombinasi eksiton bebas sedangkan untuk puncak lain sering dikaitkan dengan kekosongan oksigen. Fozia [10] menyatakan puncak spektrum PL TiO₂ berada pada panjang gelombang 499,4 nm dan bentuk spektrum PL melebar dan yang mengindikasikan terdiri dari banyak puncak. Intesitas PL terkait erat dengan rekombinasi pasangan elektron dan *hole*. Dapat disimpulkan bahwa semakin lemah intensitas PL, maka semakin lambat elektron dan *hole* berpasangan kembali.



Gambar 4. Diagram energi cacat pada ZnO dan TiO₂.



Gambar 5. Hasil karakterisasi XRD senyawa ZnO:TiO₂ (a) Sebelum kalsinasi, (b) Setelah kalsinasi 500°C.

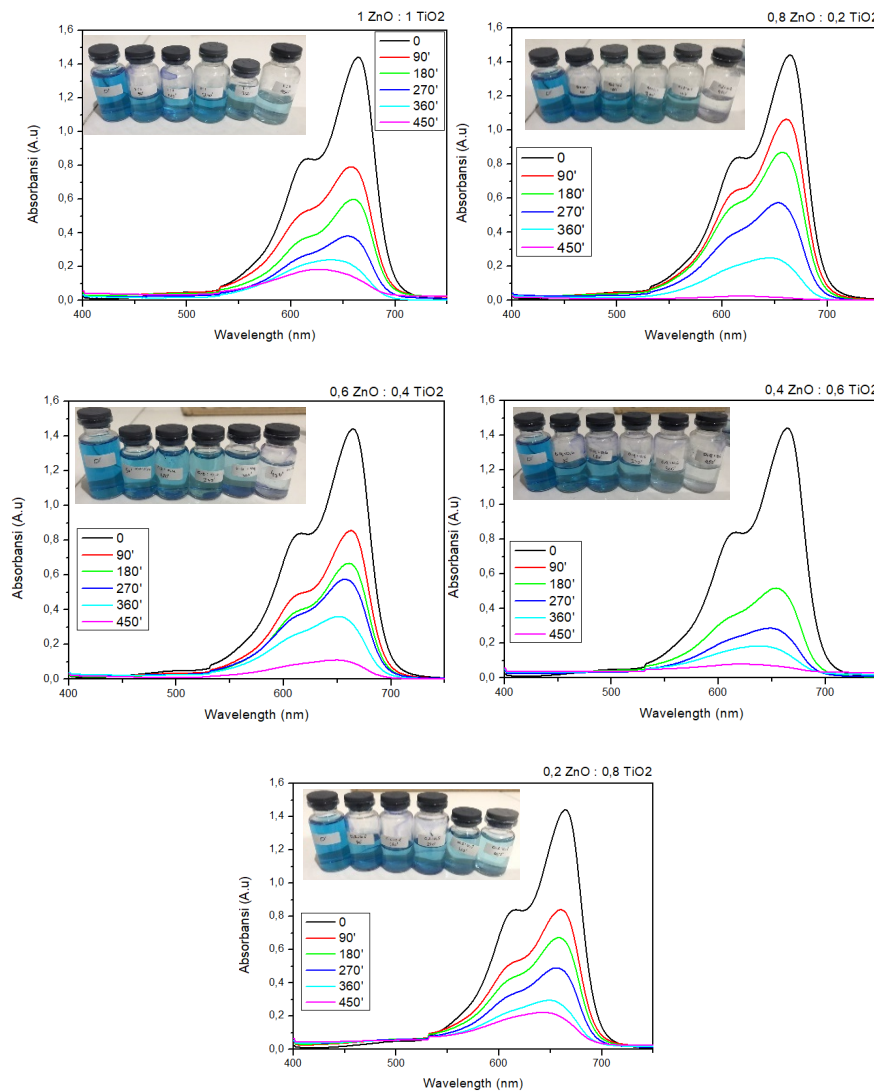
Hasil karakterisasi menggunakan XRD (*X-ray Diffraction*) dilakukan untuk mengetahui struktur kristal dari puncak difraksi yang kemudian dibandingkan dengan pola difraksi standar yaitu JCPDS No. 36-1451 untuk ZnO. Karakterisasi XRD dilakukan pada sampel dengan komposisi 1:1 dan 0,8:0,2 yang belum dikalsinasi 500°C sebagai pengamatan awal pada metode pembuatan senyawa yang digunakan. Dari Gambar 5(a), pola yang didapat menunjukkan bahwa sudah terbentuk ZnO dengan struktur *hexagonal wurtzite*, namun tidak terdapat bidang hkl yang menunjukkan struktur TiO₂. Data standar JCPDS No. 21-1276 TiO₂ untuk fase *rutile* menunjukkan puncak difraksi pada 2θ dengan nilai 27,0°; 35,6°; 40,8°; 54,0°; 53,9°; 56,1°; dan 61,0° dengan bidang kristal (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), dan (310). Berdasarkan hasil XRD, sampel sebelum kalsinasi, pembuatan senyawa ZnO:TiO₂ dengan metode yang dilakukan kemungkinan kurang tepat. Partikel ZnO dapat terbentuk pada kondisi larutan prekursor cenderung basa (pH > 7) sedangkan partikel TiO₂ terbentuk dalam kondisi larutan bersifat asam (pH < 7). Oleh sebab itu penggabungan ZnO gel dan TiO₂ sol dapat menyebabkan salah satu jenis partikel akan terhambat proses pertumbuhannya. Hasil pengukuran XRD pada sampel ZnO:TiO₂ setelah kalsinasi 500°C diperlihatkan pada Gambar 5(b). Berdasarkan hasil pengukuran tersebut, puncak difraksi untuk ZnO wurtzite heksagonal dan TiO₂ fasa anatase keduanya dapat teramati. Semakin tinggi kandungan TiO₂ maka intensitas puncak difraksi dari ZnO akan semakin rendah. N. Hellen melaporkan bahwa intensitas puncak difraksi ZnO menurun dengan bertambahnya persentase berat TiO₂ yang ditambahkan [6].

Sifat fotokatalitik senyawa ZnO:TiO₂ diuji menggunakan larutan uji metil biru dengan konsentrasi 10⁻⁵ mol/L (1,07 ppm). Larutan ZnO:TiO₂ dengan konsentrasi 10 mg/L ditambahkan sebanyak 2,5 mL kedalam 47,5 larutan uji metil biru dan diletakkan dibawah paparan lampu UV-C 8 Watt. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui kemampuan senyawa ZnO:TiO₂ dalam mendegradasi larutan uji, pengamatan uji fotokatalis dilakukan selama 360 menit dan setiap 90 menit dilakukan pengukuran spektrum UV-Vis untuk mengetahui perubahan kandungan dari larutan uji metal biru, dapat dilihat pada Gambar 6 dan Gambar 7. Hasil uji fotokatalitik menggunakan material katalis senyawa teramati terdegradasi lebih cepat. Hal ini membuktikan bahwa proses katalis telah berlangsung dengan menggunakan seluruh sampel yang dihasilkan.

Laju fotodegradasi pada larutan uji metil biru dihitung menggunakan persamaan kinetic orde-1 dimana A dan A₀ adalah nilai absorbansi pada puncak setiap pita absorbansi, k adalah laju fotodegradasi dan t adalah waktu penyinaran.

$$\ln A/A_0 = -kt \quad (1)$$

Nilai k untuk 1:1 sebesar 0,0048/menit, untuk 0,8:0,2 sebesar 0,003/menit, untuk 0,6:0,4 sebesar 0,0045/menit, untuk 0,4:0,6 sebesar 0,006/menit, serta untuk 0,2:0,8 sebesar 0,0043/menit. Idealnya, dalam senyawa ZnO:TiO₂, setelah iradiasi oleh sinar UV, terjadi transfer elektron dari ZnO ke TiO₂, dan secara bersamaan, transfer lubang terjadi dari TiO₂ ke ZnO. Hal ini menyebabkan pemisahan muatan yang efisien, sehingga akan meningkatkan pembawa muatan dan meningkatkan efisiensi transfer muatan antar muka ke substrat yang teradsorpsi. Penggabungan dari proses-proses tersebut diharapkan meningkatkan aktivitas fotokatalis senyawa senyawa [15].

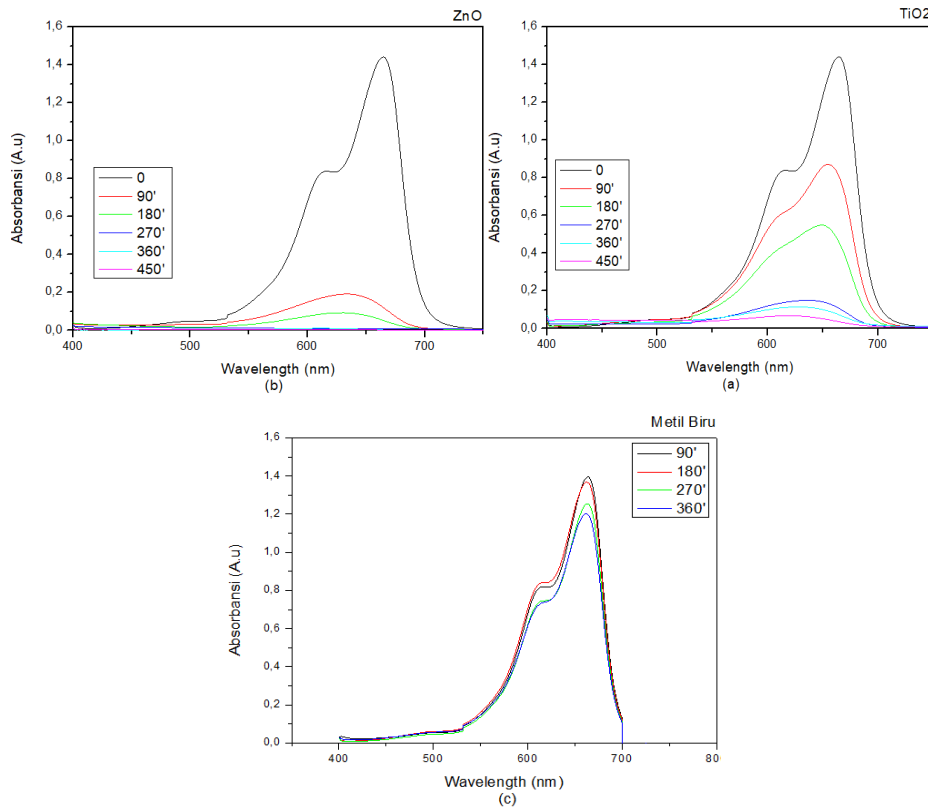


Gambar 6. Perubahan spektrum absorbansi UV-Vis larutan uji metil biru menggunakan senyawa ZnO:TiO₂ dengan interval 90 menit.

Untuk mengetahui apakah proses penggabungan keduanya dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik, maka uji fotokatalis turut dilakukan untuk masing-masing material ZnO dan TiO₂. Didapat pula konstanta laju degradasi ZnO dan TiO₂ berturut-turut sebesar 0,013/menit dan 0,0068/menit. Kemudian turut dilakukan juga penyinaran pada larutan MB tanpa katalis untuk melihat degradasi MB dan didapat konstanta laju degradasi sebesar 0,0004/menit. Rekapitulasi nilai konstanta laju degradasi dari seluruh sampel dapat dilihat pada Tabel 4.

Reinosa et al. [13] melaporkan bahwa kemungkinan senyawa senyawa ZnO:TiO₂ menyerap UV yang tinggi tanpa terdegradasi oleh radikal bebas. Foton yang diserap oleh masing-masing ZnO dan TiO₂ dalam fasa senyawa selanjutnya menghasilkan pembawa muatan bebas yang kemudian bergerak ke daerah deplesi. Daerah deplesi merupakan persambungan antara partikel ZnO dengan TiO₂ sehingga pada struktur elektroniknya terjadi penyesuaian pita konduksi dan pita valensi.

Pembawa muatan akan menumpuk pada daerah ini sehingga menciptakan potensial penghalang dan menyebabkan peningkatan rekombinasi muatan. Hal ini tentunya dapat membatasi kinerja fotokatalis senyawa tersebut. Metode penggabungan antara senyawa ZnO dan TiO₂ perlu dilakukan secara tepat, agar dapat memaksimalkan kinerja keduanya.



Gambar 7. Perubahan spektrum absorbansi UV-Vis larutan uji metil biru dengan interval 90 menit menggunakan (a) katalis TiO₂ (b) katalis ZnO dan (c) tanpa katalis.

Tabel 4. Rekapitulasi nilai konstanta degradasi dari seluruh sampel

Sampel	Konstanta Laju Degradasi (/menit)	Koefisien Korelasi(%)
ZnO	0,0129	0,9676
TiO ₂	0,0075	0,9561
Lampu UV	0,0005	0,9510
ZnO:TiO ₂		
1:1	0,0048	0,9906
0,8:0,2	0,0046	0,9228
0,6:0,4	0,0035	0,9625
0,4:0,6	0,0057	0,9962
0,2:0,8	0,0041	0,9805

4. Kesimpulan

Material senyawa ZnO:TiO₂ dalam bentuk serbuk telah berhasil disintesis menggunakan metode sol-gel dan dilakukan uji karakterisasi struktur, morfologi, komposisi, sifat optik, dan fotokatalitik. Berdasarkan pada uji spektrum EDS diketahui komposisi ZnO dan TiO₂ menunjukkan bahwa material senyawa gabungan telah terbentuk. Pembentukan senyawa ZnO:TiO₂ dilakukan dengan variasi perbandingan persen berat (wt%) yaitu 1:1; 0,8:0,2; 0,6:0,4; 0,4:0,6; dan 0,2:0,8. Energi gap dari gabungan senyawa ZnO:TiO₂ yang diamati dari pengukuran spektrum UV-Vis sekitar 3,11 – 2,99 eV, yang kemungkinan merupakan kombinasi energi gap dari masing-masing unsur ZnO ataupun TiO₂. Sedangkan berdasarkan hasil pengukuran PL, terdeteksi spektrum emisi dengan energi 3,57 – 3,51 eV, hal ini kemungkinan berasal dari emisi radiatif oleh elektron yang bertransisi dari pita konduksi ZnO menuju pita valensi TiO₂ yang kemungkinan terjadi di daerah persambungan/permukaan antara ZnO dan TiO₂ (emisi disekitar daerah pita konduksi menuju pita valensi). Kemudian untuk struktur ZnO:TiO₂ sebelum dikalsinasi 500°C sudah terbentuk struktur *hexagonal wurtzite* pada ZnO namun TiO₂ puncak dari kristal TiO₂ tidak teramati. Besar kemungkinan rendahnya kualitas kristal TiO₂ yang terbentuk yang disebabkan oleh proses sintesis yang tidak tepat, dimana ZnO-gel dalam kondisi basa sedangkan TiO₂ sol dalam kondisi asam. Diketahui komposisi optimum untuk perbandingan ZnO:TiO₂ sebagai material fotokatalis yaitu pada 0,4:0,6 (konstanta degradasi 0,006 /menit) dalam mendegradasi larutan uji metil biru. Tetapi kemampuan mendegradasi material senyawa ini lebih rendah dibandingkan dengan ZnO (k = 0,013 /menit). Metode sintesis yang digunakan kemungkinan menghasilkan material dengan kualitas *defect* yang meningkatkan rekombinasi muatan sehingga menurunkan aktivitas fotokatalitik.

Daftar Pustaka

- [1] B. Amalia and A. Sugiri. (2014). *Ketersediaan Air Bersih Dan Perubahan Iklim: Studi Krisis Air Di Kedungkarang Kabupaten Demak. Tek. Perenc. Wil. Kota*. Vol. 3, no. 2, pp. 295–302.
- [2] M. B. Tetiana Tatarчук, AmaltheiPeter, BasmaAl-Najar, JudithVijaya. (2018). *Chapter 8: Photocatalysis: Activity of Nanomaterials. Nanotechnology in Environmental Science*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. pp. 211–291.
- [3] M. Aqeel *et al.*, (2020). *Photocatalytic, dye degradation, and bactericidal behavior of Cu-doped ZnO nanorods and their molecular docking analysis. Dalt. Trans.* Vol. 49, no. 24, pp. 8314–8330.
- [4] H. S. Wilda Amananti. (2016). *Aktivitas Fotokatalis TiO₂ dan TiO₂/ZnO yang Dideposisikan Diatas Substrat Kaca Menggunakan Metode Sol-Gel Spray Coating. PSEJ*. Vol. 1, pp. 78–85.
- [5] A. B. Lavand and Y. S. Malghe. (2015). *Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped zinc oxide nanospheres. J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 3, no. 3, pp. 305–310.
- [6] H. Nalumaga. (2017). *A Study on the Properties of ZnO / TiO₂ Nanocomposite Prepared via the Sol-gel Technique Thesis for the Degree of Master A Study on the Properties of ZnO / TiO₂ Nanocomposite Prepared via the Sol-gel Technique*. Department of Advanced M.
- [7] S. P. Pitre, T. P. Yoon, and J. C. Scaiano. (2017). *Titanium dioxide visible light photocatalysis: surface association enables photocatalysis with visible light irradiation,* *Chem. Commun.* Vol. 53, no. 31, pp. 4335–4338.
- [8] N. Hellen, H. Park, and K. N. Kim. (2018). *Characterization of ZnO/TiO₂ nanocomposites*

- prepared via the sol-gel method. *J. Korean Ceram. Soc.* Vol. 55, no. 2, pp. 140–144.
- [9] C. G. Afrilia. (2019). *Pembuatan Lapisan Tipis Nanopartikel ZnO Beserta Karakterisasinya. Skripsi Sarjana.* Fisika FMIPA Unpad.
- [10] P. S. Fozia Z. Haqueeb, Ruchi Nandanwara. (2017). *Evaluating Photodegradation Properties of Anatase and Rutile TiO₂ Nanoparticles for Organic Compunds.* *J. Opt.*, Vol. 128, pp. 191–200.
- [11] G. K. Upadhyay, J. K. Rajput, T. K. Pathak, V. Kumar, and L. P. Purohit. (2019). *Synthesis of ZnO:TiO₂ nanocomposites for photocatalyst application in visible light.* *Vacuum.* Vol. 160, pp. 154–163.
- [12] M. Parashar, V. K. Shukla, and R. Singh. (2020). *Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications.* *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* Vol. 31, no. 5, pp. 3729–3749.
- [13] J. J. Reinoso, C. M. Á. Docio, V. Z. Ramírez, and J. F. F. Lozano. (2018). *Hierarchical nano ZnO-micro TiO₂ composites: High UV protection yield lowering photodegradation in sunscreens.* *Ceram. Int.* Vol. 44, no. 3, pp. 2827–2834.
- [14] C. C. 1 J. L. and Z. L. Wei Li, Guojing Wang. (2017). *Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO Nanowires Doped with Mn²⁺ and Co²⁺ Ions.* *Nanomater. Journal.* Vol. 7, pp. 1–11.
- [15] M. A. Habib, M. T. Shahadat, N. M. Bahadur, I. M. I. Ismail, and A. J. Mahmood. (2013). *Synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposites and their application as photocatalysts.* *Int. Nano Lett.*, Vol. 3, no. 1.