

PENGARUH VARIASI KONSENTRASI DOPPING CuO DAN ADITIF MONOETHANOLAMINE (MEA) PADA SINTESIS NANOPARTIKEL ZnO DAN UJI AKTIVITAS FOTOKATALITIKNYA

Aikal Irsyad¹, Hary Sanjaya^{2*}

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang

*Hary Sanjaya

Email: hary.s@fmipa.unp.ac.id

Abstrak

Metil Orange sulit terdegradasi, untuk mengatasi masalah tersebut digunakan metode fotokatalis. Semikonduktor dapat digunakan sebagai katalis, ZnO memiliki celah pita yang tinggi sehingga membuat aktivitas fotokatalisnya tidak optimum. Doping dan Zat aditif dapat ditambahkan kedalam ZnO. Doping dengan menggunakan CuO dan penambahan zat adiktif *Monoethanolamine* (MEA) dapat menurunkan energi celah pita ZnO. Penelitian ini berfokus untuk mengetahui pengaruh penggunaan doping CuO dan penambahan zat adiktif MEA terhadap energi celah pita ZnO. Tujuan dari penelitian ini untuk melihat perbedaaan energi celah pita ZnO murni dengan ZnO doping CuO dan penambahan MEA. Untuk mensintesis ZnO doping CuO dan penambahan MEA menggunakan metode sol gel. Karakterisasi Spektrometer Diffuse-Reflectance (UV-DRS) untuk melihat energi celah pita dan karakterisasi Spektrometer UV-Visible untuk melihat degradasi metil orange. Hasil menunjukkan ZnO murni memiliki energi celah pita sebesar 3,1 eV sedangkan ZnO yang telah didoping CuO 20% dan ditambahkan zat adiktif 1% memiliki energi celah pita 2,37 eV. Selain itu untuk hasil degradasi menunjukkan bahwa ZnO didioping dengan CuO 20% dan penambahan MEA 1% pada cahaya tampak memiliki efisiensi 51,7% dan cahaya UV memiliki efisiensi 43,1 %.

Kata kunci : **Semikonduktor, Methil Orange, ZnO, Doping, Zat Aditif, CuO, Monoethanolamine (MEA)**

Abstract

Methyl Orange is difficult to degrade, to overcome this problem the photocatalyst method is used. Semiconductors can be used as catalysts, ZnO has a high band gap so that its photocatalytic activity is not optimal. Doping and additives can be added to ZnO. Doping using CuO and adding the addictive substance Monoethanolamine (MEA) can reduce the band gap energy of ZnO. This research focuses on determining the effect of the use of CuO doping and the addition of MEA additives on the band gap energy of ZnO. The aim of this research is to see the difference in band gap energy of pure ZnO with ZnO doped with CuO and the addition of MEA. To synthesize CuO doped ZnO and add MEA using the sol gel method. Characterization of the Diffuse-Reflectance Spectrometer (UV-DRS) to see the band gap energy and characterization of the UV-Visible Spectrometer to see the degradation of methyl orange. The results show that pure ZnO has a band gap energy of 3.1 eV, while ZnO which has been doped with 20% CuO and added 1% additive has a band gap energy of 2.37 eV. In addition, the degradation results show that ZnO diopinated with 20% CuO and the addition of 1% MEA in visible light has an efficiency of 51.7% and UV light has an efficiency of 43.1%.

Keywords : Semiconductor, Methyl Orange, CuO, Doping, Additives, ZnO, Monoethanolamine (MEA)

Pendahuluan

Methyl Orange (MO) digunakan untuk memberikan warna pada kain, kira-kira 10% hingga 15%, zat warna tersebut tidak dapat terserap sepenuhnya dan menjadi limbah berbahaya selama proses pewarnaan. MO sulit terdegradasi dikarenakan memiliki struktur kompleks dan terdiri dari gugus azo. Upaya untuk mengatasi masalah tersebut

adalah metode fotokatalisis dengan menggunakan katalis dalam proses degradasi dengan bantuan cahaya untuk memaksimalkan proses degradasi MO (Hieu et al. 2021).

Semikonduktor Seng Oksida (ZnO) merupakan semikonduktor tipe-n yang memiliki celah pita (*band gap*) sebesar 3,2 – 3,5 eV. *Band gap* yang besar ini memerlukan material tambahan untuk menurunkan nilai *band gap* tersebut. Material seperti semikonduktor oksida logam CuO dapat digunakan untuk membantu penurunan *band gap* dari ZnO (Nur et al. 2020). CuO adalah salah satu oksida semikonduktor yang banyak digunakan karena stabilitas kimianya dan konduktivitas listriknya yang tinggi. Keunggulan lainnya adalah sifatnya yang memiliki daya serap cahaya yang baik dan biaya yang sangat rendah, serta memiliki *band gap* yang lebih kecil sehingga dapat memperbaiki sifat fotokatalitik ZnO. Peningkatan sifat fotokatalitik dapat dilakukan dengan cara melakukan *doping* oksida logam (CuO) (Kumar et al. 2020).

MEA ditambahkan ke dalam larutan untuk membuat material yang sangat homogen. MEA berfungsi sebagai agen penstabil dan agen pembantu kelarutan dalam reaksi kimia. MEA sangat penting dalam industri kimia dan farmasi, serta dalam berbagai aplikasi teknologi terkait bahan kimia karena memiliki kemampuan untuk mengontrol morfologi produk, meningkatkan homogenitas produk, dan menghasilkan partikel yang lebih kecil dengan luas permukaan yang lebih besar (Badillo-ávila et al. 2018).

Proses sol-gel melibatkan hidrolisis dan kondensasi prekursor larutan dalam pelarut organik atau air, yang kemudian menghasilkan gel yang dapat dikeringkan menjadi serbuk atau film (Palai and Sahu 2022). Metode sol-gel memungkinkan untuk membuat komposit yang sangat homogen dengan kemurnian yang sangat tinggi. Keunggulan lain metode ini dibandingkan metode konvensional adalah suhu proses di dalamnya yang lebih rendah (Bokov et al. 2021).

Berdasarkan uraian diatas, maka dalam penelitian ini akan di lakukan sintesis semikonduktor ZnO murni dan ZnO doping CuO dan Penambahan zat aditif MEA dengan metode Sol-gel untuk melihat perbedaan energi celah pita yang dihasilkan dan degradasi metil orange . Energi celah pita dapat di ketahui dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Diffuse Reflectance (UV-DRS) dan degradasi metil orange menggunakan Spektrofotometer UV-VIS .

Metode

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu gelas kimia, gelas ukur, cawan penguap, kaca arloji, pipet takar, desikator, lumpang dan alu, *magnetic stirrer*, *stirrer bar*, *furnace*, dan spektrofotometer UV-Diffuse Reflectance (UV-DRS), Spekteofotometer UV-VIS, dan Lampu UV.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu Seng klorida ($ZnCl_2$), Tembaga (II) klorida ($CuCl_2$), *methanol* (CH_3OH) (p.a), aquades, *Monoethanolamine* (MEA) (p.a), *Methyl Orange*.

Sintesis Material ZnO

$ZnCl_2$ di timbang 3,4 gram dengan konsentrasi 0,5 M dilarutkan dalam 50 mL pelarut metanol, lalu ditutup dengan *plastic wrap* dan dihomogenkan menggunakan *magnetic stirrer* selama 60 menit. Setelah itu, larutan di-sonikasi selama 30 menit dengan daya 45 W hingga terbentuk larutan homogen (sol) yang kemudian didiamkan selama 24 jam untuk menstabilkannya. Selanjutnya, sampel dikeringkan dalam oven pada suhu 85 °C selama ± 1 jam. Gel yang terbentuk kemudian dikalsinasi dalam *furnace* pada suhu 500 °C selama ± 1 jam untuk menghasilkan ZnO. Setelah dingin, sampel disimpan dalam desikator, lalu digerus menggunakan lumpang dan alu hingga siap untuk dikarakterisasi.

Sintesis Material ZnO/CuO

$ZnCl_2$ dilarutkan dengan konsentrasi 0,5 M, sementara $CuCl_2$ dilarutkan dengan variasi konsentrasi 5%, 10%, 15%, 20% dan 25% dalam 50 mL pelarut metanol (lakukan untuk kesalahan yang serupa). Larutan tersebut ditutup dengan *plastic wrap* dan dihomogenkan menggunakan *magnetic stirrer* selama 60 menit. Setelah itu, larutan di-sonikasi selama 30 menit pada daya 45 W untuk menghasilkan larutan homogen (sol), yang kemudian didiamkan selama 24 jam untuk menstabilkannya. Selanjutnya, sampel dikeringkan dalam oven pada suhu 85 °C selama ± 1 jam. Gel yang dihasilkan kemudian dikalsinasi dalam *furnace* pada suhu 500 °C selama sekitar 1 jam untuk menghasilkan ZnO. Setelah dingin, sampel disimpan dalam desikator dan digerus menggunakan lumpang dan alu sebelum dikarakterisasi.

Sintesis Material ZnO/CuO dengan variasi aditif MEA

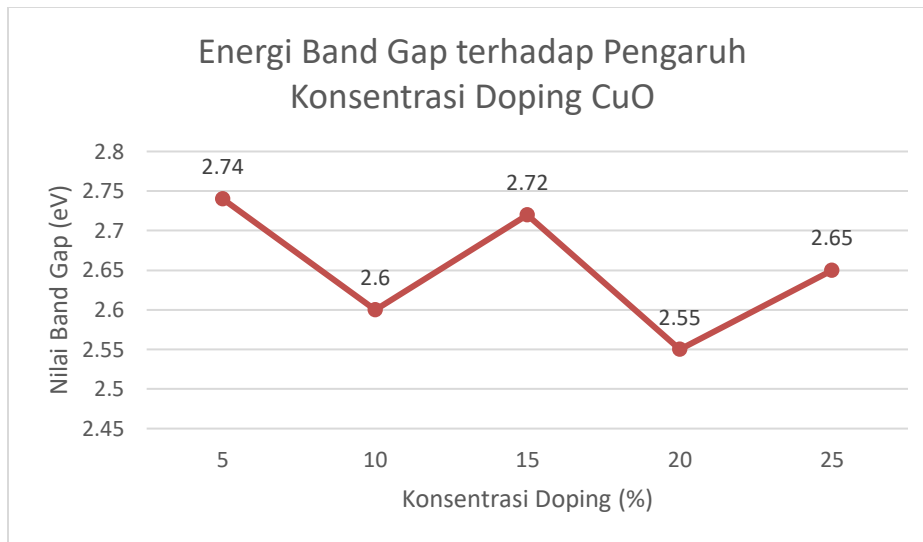
ZnCl₂ dan CuCl₂ dengan konsentrasi optimum (20%) yang telah ditentukan dilarutkan dalam 50 mL pelarut metanol. Larutan tersebut ditutup dengan *plastic wrap* dan dihomogenkan menggunakan *magnetic stirrer* selama 60 menit. Setelah itu, MEA ditambahkan dengan variasi konsentrasi 1%, 2%, 3%, 4%, dan 5%, dan dicampur selama ± 1 jam. Selanjutnya, larutan di-sonikasi selama 30 menit pada daya 45 W hingga terbentuk larutan homogen (sol), yang kemudian didiamkan selama 24 jam untuk menstabilkannya. Sampel kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 85 °C selama ± 1 jam. Gel yang terbentuk dikalsinasi dalam *furnace* pada suhu 500 °C selama ± 1 jam untuk menghasilkan ZnO. Setelah dingin, sampel disimpan dalam desikator dan digerus menggunakan lumpang dan alu sebelum dikarakterisasi

Uji Aktivitas Fotokatalitik

Dilarutkan 0.1 gram *Methyl Orange* dalam 100 ml aquades dalam labu ukur 100 ml, kemudian dipipet sebanyak 10 ml larutan induk *Methyl Orange* dan dilarutkan dalam labu ukur 1000 ml. 0,1 gram fotokatalis ditambahkan ke 100 ml larutan *Methyl Orange*. Sebelum disinari ultraviolet, larutan diaduk dalam ruang gelap selama 30 menit untuk mencapai keseimbangan adsorpsi dan desorpsi. Selanjutnya, waktu iridiasi fotolisis diatur menjadi 0, 30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit. 5 ml larutan diambil pada setiap interval dan kemudian disentrifugasi selama 10 menit untuk menghilangkan memisahkan pengotor. Untuk mengukur absorban larutan supernatan, digunakan spektrofotometer UV-Vis dengan Panjang gelombang 553 nm.

Hasil dan Pembahasan

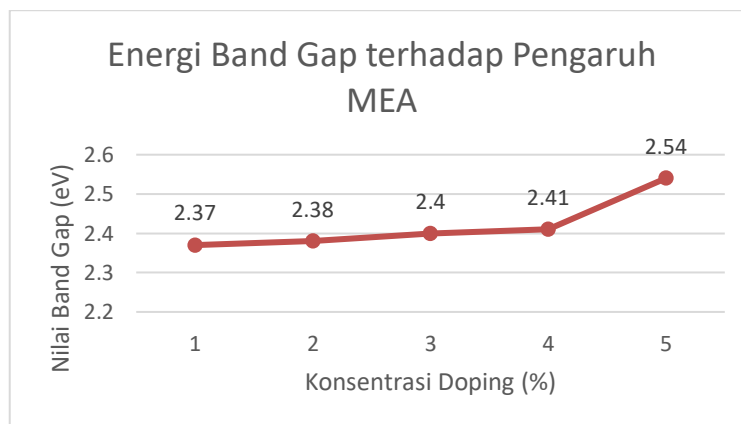
Pada penelitian ini dilakukan pengukuran Spektrofotometer UV-DRS pada panjang gelombang 200-800 nm. Pada sintesis ZnO/CuO dilakukan beberapa variasi konsentrasi doping CuO untuk menentukan nilai *bandgap* optimum dari ZnO yang telah disintesis. Pada penelitian ini menggunakan variasi konsentrasi yaitu 5%, 10%, 15%, 20% dan 25%. Nilai *bandgap* pada ZnO/CuO dihitung dengan menggunakan persamaan Kubelka-munk (Borhade et al., 2019).



Gambar 1. Grafik Energi Band Gap terhadap Pengaruh Konsentrasi Doping CuO

Nilai *bandgap* pada konsentrasi 20% memiliki nilai *bandgap* paling kecil, yaitu 2,55 eV yang menunjukkan bahwa ZnO/CuO yang disintesis mengalami penurunan *bandgap* dibandingkan ZnO murni. Hal ini sesuai referensi yang menyatakan bahwa *bandgap* ZnO murni sebesar 3,1eV dapat menurun karena dilakukan doping CuO pada sintesis ZnO (Kasuma et al. 2021).

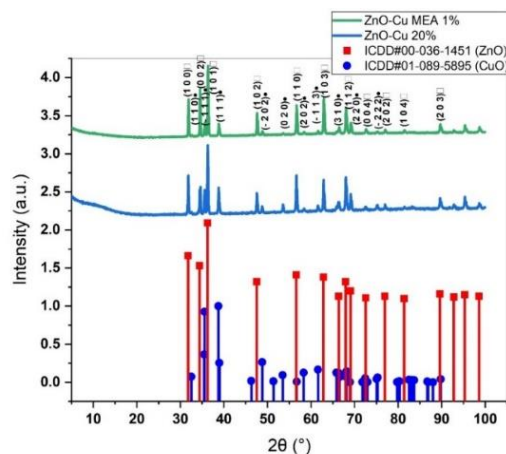
Pada sintesis ZnO/CuO dilakukan variasi penambahan zat aditif *monoethanolamine* (MEA) untuk mendapatkan nilai *bandgap* yang optimum pada sintesis ZnO/CuO. Pada penelitian ini dilakukan variasi penambahan volume zat aditif MEA dengan variasi 1%, 2%, 3%, 4% dan 5%. Pengukuran Spektrofotometer UV-DRS dilakukan pada panjang gelombang 200-800 nm (Borhade et al., 2019).



Gambar 2. Grafik Energi Band Gap terhadap Pengaruh MEA

Berdasarkan pada dapat dilihat bahwa nilai *bandgap* pada penambahan aditif dengan konsentrasi 1% memiliki nilai paling kecil, yaitu 2,37 eV. Hasil ini sesuai, dimana nilai *bandgap* dari suatu nanopartikel ZnO/CuO yang di tambah dengan aditif lebih kecil dibandingkan ZnO/CuO tanpa aditif (Sanjaya 2024).

Hal ini menunjukkan bahwa dengan penambahan aditif MEA dapat memprkecil energi *bandgap* dengan memperkecil ukuran partikel pada nanopartikel ZnO. Hal ini sesuai dengan referensi yang menyatakan bahwa dengan penambahan zat aditif dapat mengontrol morfologi produk yang terbentuk, berguna untuk menghasilkan produk yang sangat homogen, dan luas permukaannya yang menjadi besar karena ukuran partikelnya yang kecil.

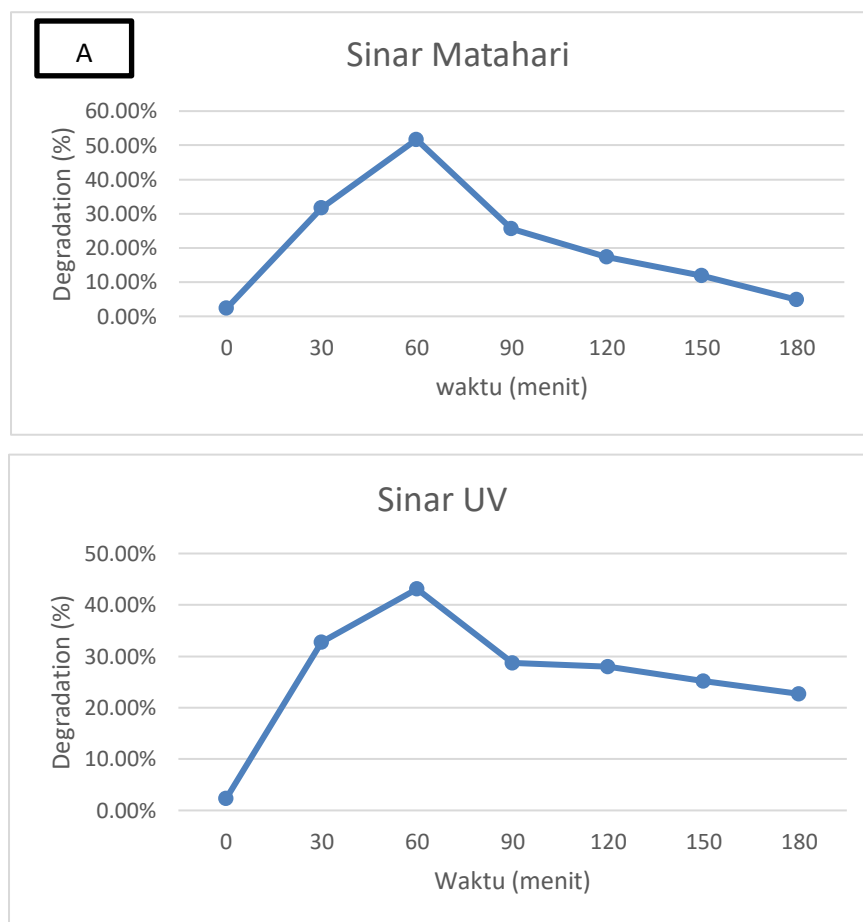


Gambar 3. Pola XRD pada ZnO/CuO Tanpa Penambahan MEA dan dengan Penambahan MEA

Puncak pola difraksi sinar-X yang disintesis dengan penambahan zat aditif diperoleh puncak yang lebih tinggi dan lebih tajam serta sempit dibandingkan dengan tidak adanya penambahan zat aditif MEA hal ini membuktikan bahwa Kristal sudah terbentuk dengan baik dan memiliki kemurnian yang tinggi (Hary Sanjaya 2023).

Pada pola difraksi XRD ZnO/CuO puncak dengan intensitas tertinggi terletak pada $2\theta = 31.8^\circ$, 35.5° , dan 36.3° dengan bidang kisi (100), (002), dan (101), dan pada pola difraksi ZnO/CuO dengan penambahan MEA puncak dengan intensitas tertinggi terletak pada $2\theta = 31.8^\circ$, 34.5° , dan 36.3° dengan bidang kisi (100), (002), dan (101). Hal tersebut mengindikasikan bahwa komposisi kimia dari campuran senyawa awal sudah sesuai dengan komposisi kimia yang diharapkan.

Dalam penelitian ini, aktivitas fotokatalis ZnO dengan Methyl Orange (MO) diuji dengan meletakkannya di bawah sinar ultraviolet dan sinar matahari. Absorpsi dan panjang gelombang maksimum MO diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 553 nm. Hasil pengukuran serapan maksimum MO dengan panjang gelombang 462 nm dan nilai absorban 0.514. Dalam penelitian ini, degradasi MO dilakukan dengan ZnO/CuO 20% dengan penambahan 1% MEA. Tujuan dari proses ini adalah untuk membandingkan nilai degradasi dan mengetahui seberapa efektif katalis untuk mendegradasi *methyl orange*. Dalam penelitian ini, variasi waktu degradasi mulai dari 0, 30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit, Gambar 4 menunjukkan hasil degradasi methyl orange oleh katalis ZnO.



Gambar 4. (a)Persen Degradasi *Methyl Orange* dengan ZnO/CuO 20% + 1% MEA pada sinar matahari (b) Persen Degradasi *Methyl Orange* dengan ZnO/CuO 20% + 1% MEA pada sinar UV

Berdasarkan gambar 4 (a) persen degradasi MO dengan ZnO/CuO 20% + 1% MEA pada penyinaran dengan menggunakan sinar matahari didapatkan nilai optimum dari degradasi MO sebesar 51,7% dengan waktu degradasi selama 60 menit. Persen minimum degradasi MO didapatkan sebesar 2,3% pada waktu penyinaran selama 0 menit. Sedangkan pada gambar 4 (b) persen degradasi MO dengan ZnO/CuO 20% + 1% MEA pada penyinaran dengan menggunakan sinar UV didapatkan nilai optimum dari degradasi MO sebesar 43,1% dengan waktu degradasi selama 60 menit. Persen minimum degradasi MO didapatkan sebesar 2,3% pada waktu penyinaran selama 0 menit.

Penurunan nilai degradasi dari waktu 90 hingga 180 menit dapat disebabkan oleh kenaikan suhu saat penyinaran terhadap MO sehingga larutan mengalami penguapan dan konsentrasi pada larutan juga semakin meningkat. Konsentrasi larutan yang tinggi menyebabkan nilai absorban besar dan menurunnya nilai degradasi MO. Penyebab lain dapat terjadi akibat adanya kontak antara larutan MO dengan katalis ZnO dengan bantuan sinar UV atau matahari sehingga semakin banyak foton yang mengenai katalis. Proses ini meningkatkan jumlah radikal $\bullet\text{OH}$ yang menyerang pewarna untuk memberikan ikatan yang stabil pada pewarna sehingga dapat meningkatkan persen degradasi MO dengan katalis ZnO. Peningkatan nilai absorban disebabkan oleh kelebihan $\bullet\text{OH}$ yang dihasilkan sehingga bereaksi dengan H_2O_2 yang menyebabkan terbentuknya radikal hidroperoksi ($\bullet\text{OOH}$) yang tidak stabil sehingga menurunkan persen degradasi MO dengan katalis ZnO. H_2O_2 merupakan faktor yang menurunkan persen degradasi

Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa dengan penambahan doping dan zat aditif dapat menurunkan energi celah pita semikonduktor. Energi celah pita ZnO dapat diturunkan dari 3,2 eV menjadi 2,37 eV dengan penambahan doping CuO 20% dan penambahan zat aditif Monoethanolamine (MEA) 1% dan efisiensi degradasi metil orange pada cahaya tampak 51,7% dan pada cahaya UV 43,1%.

Daftar Referensi

- Badillo-Ávila, M A, R Castanedo-Pérez, M A Villarreal-Andrade, And G Torres-Delgado. 2018. "Materials Science In Semiconductor Processing Cu₂O Thin Fils Obtained At Low Temperature By Mono-Ethanolamine Decomposition In Open Atmosphere Cu (# 04-0836) C) 10-275 Intensity (A . U)." 85(March): 168–76.
- Bokov, Dmitry Et Al. 2021. "Nanomaterial By Sol-Gel Method: Synthesis And Application." *Advances In Materials Science And Engineering* 2021.
- Hieu, Vu Quang Et Al. 2021. "Photocatalytic Degradation Of Methyl Orange Dye By Ti₃C₂-TiO₂ Heterojunction Under Solar Light." *Chemosphere* 276: 130154. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130154>.
- Kasuma, Sherly Et Al. 2021. "Synthesis Of Cu²⁺ Doped Zno By The Combination Of Sol-Gel-Sonochemical Methods With Duck Egg Albumen As Additive For Photocatalytic Degradation Of Methyl Orange." 21(3): 564–74.
- Kumar, Naveen Et Al. 2020. "Materials Today : Proceedings Structural And Optical Properties Of Sol – Gel Derived CuO And Cu₂O Nanoparticles." (Xxxx): 8–12.
- Nur, Adrian, Anis Yuliana Kusumaningrum, Danang Bayu Prananda, And Tutut Ayu Kinasih. 2020. "Komposit Zno-CuO Hasil Sintesis Dengan Metode Elektrokimia Sebagai Katalis Fotodegradasi Methyl Orange." *Equilibrium Journal Of Chemical Engineering* 3(2): 39.
- Sanjaya, H. 2024. "Pengaruh Penambahan Monoethanolamine (MEA) Sebagai Aditif Dalam Sintesis Dan Karakterisasi Lapisan Tipis Tembaga (II) Oksida (CuO)." *Jurnal Pendidikan Tambusai* 8: 9233–38. <https://jptam.org/index.php/jptam/article/view/13787>.
- Sanjaya, Hary. 2023. "Pengaruh Penambahan Aditif Diethanolamine (DEA) Pada Ukuran Kristal Semikonduktor Copper Tin Oxide (CuSnO₃) Dengan Metode Sol-Gel." *Asian Journal of Science, Technology, Engineering, and Art* 1(2): 314–19.