

Pengaruh dopan Ag pada ZnO terhadap kekasaran permukaan dan aktivitas fotokatalitiknya

S R Anggita, dan H Sutanto

Jurusan Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi,
Universitas Islam Negeri Walisongo, Semarang, Indonesia
Jurusan Fisika, Fakultas Sains dan Matematika,
Universitas Diponegoro, Semarang, Indonesia

E-mail: sheilla1126@gmail.com; herisutanto@gmail.com

Abstrak. Metode *sol-gel* dengan proses pelapisan *thermal spray-coating* digunakan untuk mendeposisikan lapisan tipis Seng Oksida dopan Perak (ZnO/Ag) ke substrat kaca. Pengaruh konsentrasi dopan perak pada sifat morfologi diselidiki dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan pengaruh pada aktivitas fotokatalitiknya diselidiki dengan uji *Total Plate Counter* (TPC). Gambar morfologi SEM menunjukkan bahwa kekasaran permukaan dipengaruhi oleh konsentrasi dopan Ag. Menurunnya konsentrasi dopan Ag dapat meningkatkan kekasaran permukaan. Meningkatnya kekasaran permukaan dapat meningkatkan luas permukaan sehingga mempengaruhi aktivitas fotokatalitiknya. Uji TPC menunjukkan aktivitas fotokatalitik ZnO/Ag dengan tereduksinya jumlah bakteri *E.colli* yang telah diiradiasi selama 4 jam. Didapatkan ZnO dengan konsentrasi dopan Ag 4% memiliki permukaan paling kasar dengan nilai RMS 195 nm dengan morfologi permukaan berbentuk ganglia dan memiliki butiran terbesar. ZnO/Ag 4% menunjukkan kemampuan fotokatalitik terbaik dengan prosentase degradasi yang paling besar yaitu 99,9951%.

1. Pendahuluan

ZnO banyak digunakan sebagai material fotokatalis karena selain murah, katalis tidak beracun, korosi rendah, sintesis yang relatif mudah, dan memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi [1]. Secara umum, proses fotokatalis dari semikonduktor ZnO terjadi apabila energi dari sinar yang diberikan sesuai dengan energi celah pita (*energy band gap*) dari material semikonduktor, sehingga akan terjadi transformasi kimia [2]. Pasangan *electron-hole* yang dihasilkan dari semikonduktor ZnO ini sangat berperan dalam degradasi polutan organik. Namun, *electron* dan *hole* yang dihasilkan dapat rekombinasi kembali sehingga menurunkan efisiensi kemampuan fotokatalitiknya [3].

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik ZnO dalam mendegradasi polutan organik, salah satu diantaranya adalah dengan menyisipkan logam transisi ke dalam ZnO. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, Ag ditemukan efektif untuk pembuatan tipe-p pada ZnO yang memiliki konduktivitas tipe-n [4]. Penambahan Ag pada ZnO dapat memodifikasi sifat optik, elektronik, dan juga dapat mempengaruhi aktivitas fotokatalitik dari ZnO. Pada penelitian sebelumnya, telah dilakukan penyisipan logam perak (Ag) pada ZnO sehingga mampu meningkatkan aktivitas fotokatalitiknya [3]. Keunggulan yang dimiliki perak (Ag) sebagai antibakteri dapat

digunakan untuk mengontrol pertumbuhan bakteri dalam berbagai aplikasi sehingga membantu fungsi antibakteri pada ZnO dalam mendegradasi polutan organik[5].

Beberapa penelitian sebelumnya didapatkan berbagai morfologi permukaan ZnO dopan Ag yang berpengaruh terhadap aktivitas fotokatalitiknya. Ditemukan ZnO/Ag berbentuk *nano-rods* terdiri dari nanopartikel Ag yang melekat pada ZnO *nano-rods*. ZnO/Ag *nano-rods* memberikan dampak baik pada aktivitas fotokatalitiknya dengan adanya penambahan Ag pada ZnO, sehingga mampu merusak fungsi bakteri [6]. Selain itu, terdapat ZnO/Ag berbentuk *micro-rods* berpori yang tersusun atas *nano-crystals*. *Nano-crystals* yang terikat satu sama lain membentuk struktur *micro-rods* berpori. Struktur berpori dengan ukuran nanometer dapat meningkatkan luas permukaan sampel, sehingga mampu meningkatkan aktivitas fotokatalitiknya[3].

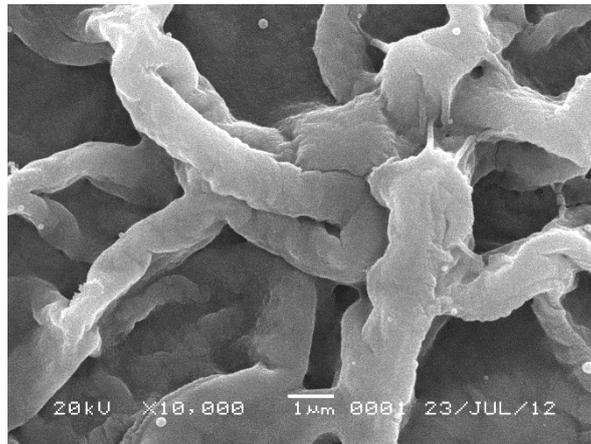
Penelitian ini dilakukan pembuatan lapisan tipis ZnO dopan Ag (ZnO/Ag) dengan metode *sol-gel* yang dideposisikan di atas substrat kaca dengan *thermal spray-coating*. Selanjutnya dalam penelitian ini, dipelajari morfologi dari lapisan tipis ZnO/Ag untuk mendapatkan tingkat kekasaran permukaan, serta dipelajari juga pengaruh konsentrasi dopan Ag pada ZnO terhadap sifat fotokatalitiknya dalam mendegradasi bakteri *Escherichia coli* (*E. coli*) sebagai polutan organik.

2. Metode Penelitian

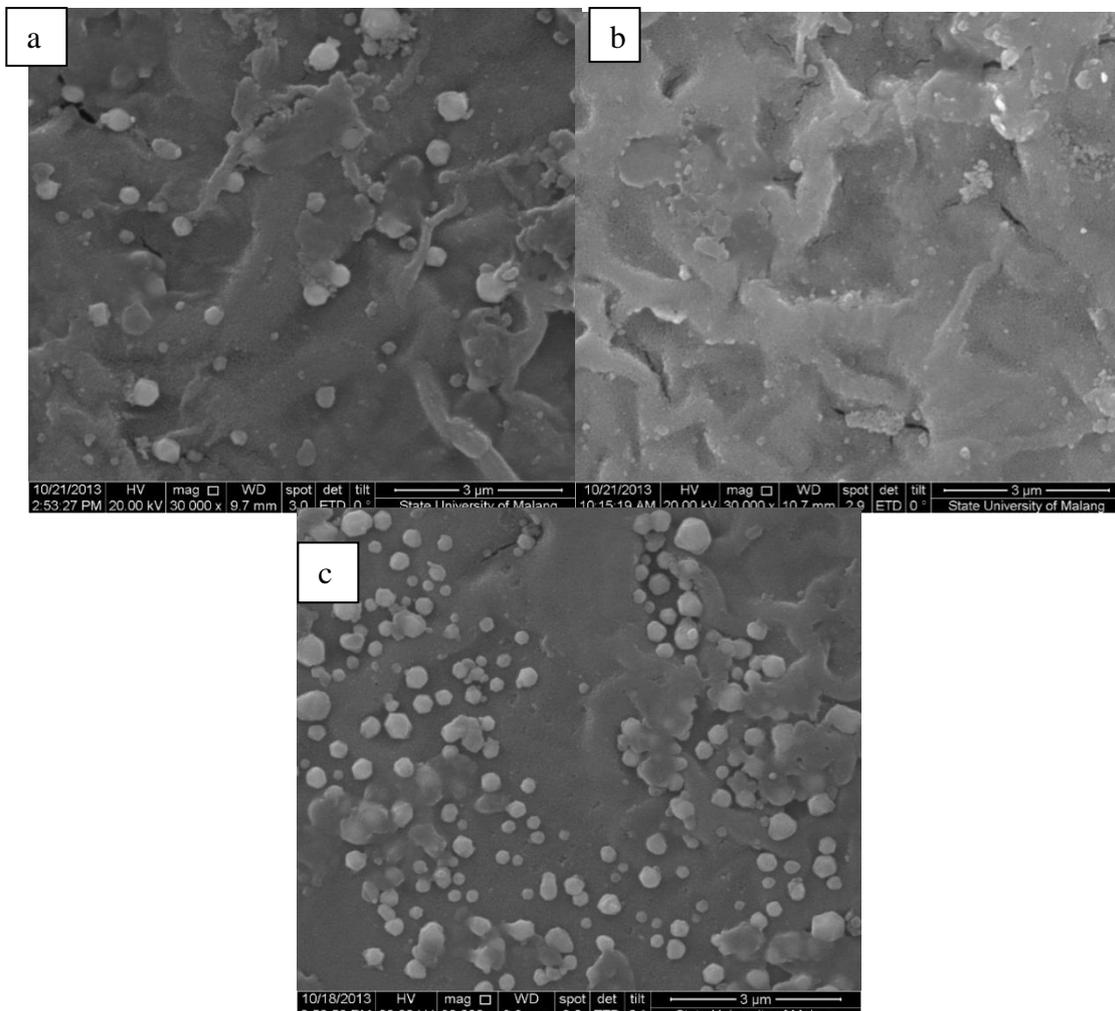
Lapisan tipis ZnO dan ZnO/Ag didapatkan dengan mendeposisikan *sol-gel* ZnO dan ZnO/Ag dengan pelapisan *thermal spray-coating*. Mekanisme pembuatan *sol-gel* ZnO yaitu dengan melarutkan *Zinc Asetat dihidrat* ($Zn.(COOCH_3)_2.2H_2O$) ke dalam 2-Propanol ($CH_3CH(OH)CH_3$) pada temperatur ruang dengan konsentrasi 0,3 M. Kemudian *Monoethanolamine* (MEA) diteteskan ke dalam larutan dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik pada temperatur 70°C selama 30 menit. *Sol-gel* ZnO/Ag didapatkan dengan mencampurkan *sol-gel* ZnO dengan bubuk Silver Nitrate ($Ag(NO_3)$) dengan variasi prosentase 4%, 6%, dan 8% dari jumlah mol dari Zinc (Zn), kemudian dilanjutkan proses pengadukan sekitar 30 menit pada temperatur 70°C. Proses pendeposisian lapisan tipis dengan teknik *thermal spray-coating* dilakukan dengan menyemprotkan *sol-gel* ZnO dan ZnO/Ag pada substrat kaca yang diletakkan di atas *hot plate* secara merata dengan suhu 250°C selama 1 jam. Setelah proses deposisi, annealing dilakukan dengan suhu 450°C selama 1 jam dan didapatkan lapisan tipis ZnO dan ZnO/Ag. Hasil pengujian mikrostruktur lapisan ZnO dan ZnO/Ag menggunakan alat *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Data SEM yang diperoleh digunakan untuk menganalisis bentuk permukaan dan mengetahui tingkat kekasaran dari ZnO dan ZnO/Ag. Pengujian aktivitas fotokatalitik dari ZnO dan ZnO/Ag dengan melakukan iradiasi larutan berisi persemaian bakteri *E.coli* sebanyak 30 ml, dituangkan ke dalam wadah yang telah berisi lapisan tipis ZnO dan ZnO/Ag di bawah sinar matahari selama 4 jam. Kemudian sampel larutan diuji dengan *Total Plate Counter* (TPC) untuk mengetahui jumlah keberadaan bakteri hasil fotodegradasi ZnO dan ZnO/Ag.

3. Hasil dan Pembahasan

Citra SEM ZnO dengan perbesaran 10.000 kali ditunjukkan pada gambar 1 dan citra SEM ZnO/Ag sebesar 4% (b), 6% (c) dan 8% (d) dengan perbesaran 30.000 kali ditunjukkan pada gambar 2. Permukaan ZnO pada gambar 1 terlihat struktur ganglia dan permukaan ZnO/Ag pada gambar 4.2 terlihat struktur ganglia yang ditutupi dengan bulir-bulir kecil. Jumlah bulir dan ukurannya pun semakin bervariasi dikarenakan pengaruh dari penambahan dopan Ag pada ZnO. Diindikasikan struktur ganglia bertindak sebagai ZnO dan bulir-bulir tersebut bertindak sebagai bulir Ag yang menempel pada permukaan ZnO. Penambahan bulir-bulir pada permukaan ZnO tersebut sesuai dengan hasil peneliti lain yaitu Habibi, dkk., yang telah berhasil mendeposisikan ZnO doping Ag dengan metode *sol gel* dan *photochemical* yang menghasilkan mikrostruktur berbentuk bulir-bulir Ag yang menempel pada ZnO[7]. Gambar 2 terlihat morfologi permukaan dari ZnO/Ag 4% dan 8% yang memiliki ukuran bulir lebih besar dibandingkan ZnO/Ag 6%. Namun pada ZnO/Ag 4% memiliki struktur ganglia yang lebih banyak dibandingkan ZnO/Ag 8%.



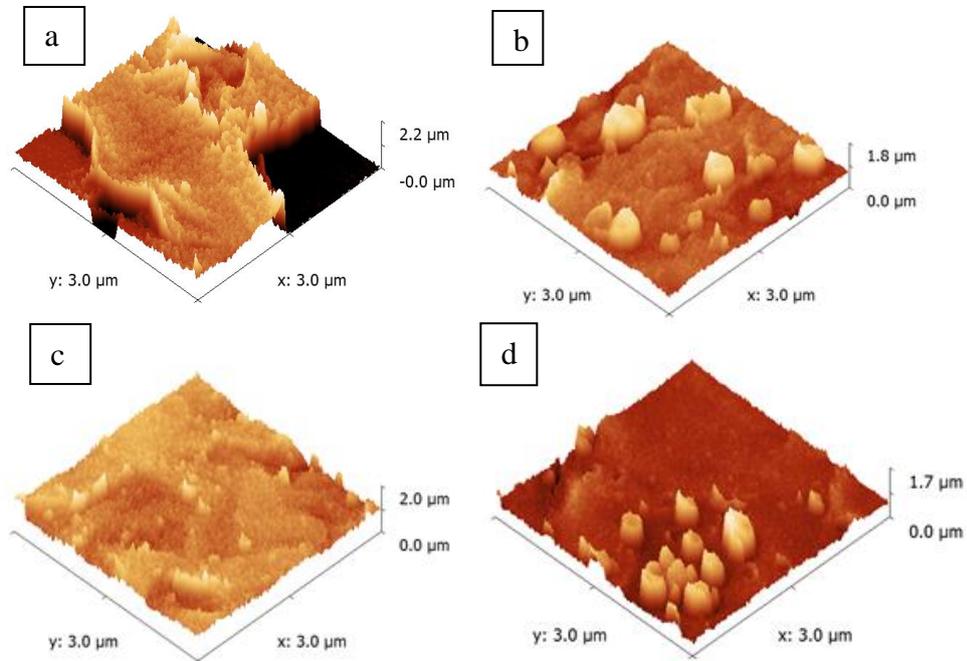
Gambar 1. (a) Citra SEM pada Lapisan ZnO tanpa Ag (Pusvitasari dan Sutanto, 2012)



Gambar 2. Citra SEM pada lapisan tipis ZnO/Ag (a) 4%, (b) 6%, (c) 8%

Adanya penambahan dopan Ag pada ZnO membuat ukuran bulir menjadi bervariasi seperti yang terlihat pada tabel 1. Lapisan tipis ZnO/Ag 4 % menunjukkan ukuran bulir yang paling besar dibandingkan dengan lapisan tipis ZnO/Ag lain yakni berdiameter rata-rata 304,8 nm. Morfologi permukaan sampel yang berbentuk ganglia dengan bulir-bulir akan mempengaruhi kekasaran dari

permukaan sampel. Gambar 3 adalah pola citra 3Dimensi lapisan tipis ZnO dan ZnO/Ag dengan berbagai variasi % dopan Ag dengan luas $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.



Gambar 3. Citra 3D permukaan lapisan: (a) ZnO dan ZnO:Ag; (b) 4%; (c) 6%; (d) 8%

Pola yang ditunjukkan pada gambar 4.6 menunjukkan pola morfologi yang kasar. Hal ini didukung oleh besarnya nilai Root Mean Square (RMS) kekasaran permukaan lapisan tipis ZnO dan ZnO/Ag yang terlihat pada tabel 1.

Tabel 1. Ukuran diameter bulir dan harga RMS lapisan ZnO dan ZnO/Ag

Nama Sampel	Ukuran diameter bulir (nm)	RMS (nm)
ZnO	-	520
ZnO/Ag 4%	304,8	195
ZnO/Ag 6%	173,4	167
ZnO/Ag 8%	252,5	160

Tabel 1 menunjukkan tingkat kekasaran terbesar yaitu 520 nm terdapat pada lapisan ZnO tanpa doping, setelah diberikan dopan Ag pada ZnO dapat menurunkan tingkat kekasaran permukaan. Hal ini diperkuat dengan penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa ZnO yang ditambah dopan memiliki permukaan yang lebih halus dibandingkan ZnO tanpa dopan. Adanya penambahan dopan membuat ukuran bulir menurun sehingga dapat menurunkan tingkat kekasaran dari permukaan lapisan tipis[8].

ZnO/Ag 4% memiliki nilai RMS lebih tinggi jika dibandingkan dengan ZnO dopan Ag yang lain, hal ini dikarenakan permukaan ZnO dopan Ag 4% memiliki permukaan yang berbentuk ganglia yang lebih banyak dan adanya kehadiran ukuran bulir yang paling besar diantara sampel lain yakni sebesar 304,8 nm yang tersebar secara merata di permukaan sehingga menambah tingkat kekasaran permukaan. Semakin besar ukuran partikel akan menambah tingkat kekasaran dari permukaan

sehingga meningkatkan luas permukaan [9]. Luas permukaan yang meningkat dapat dikaitkan dengan aktivitas fotokatalitiknya.

Aktivitas fotokatalitik dari ZnO dan ZnO/Ag dapat dilihat dari hasil pengujian jumlah bakteri dengan *Total Plate Counter* (TPC). Dari hasil TPC didapatkan juga prosentase degradasi bakteri *E.coli* pada tabel 2.

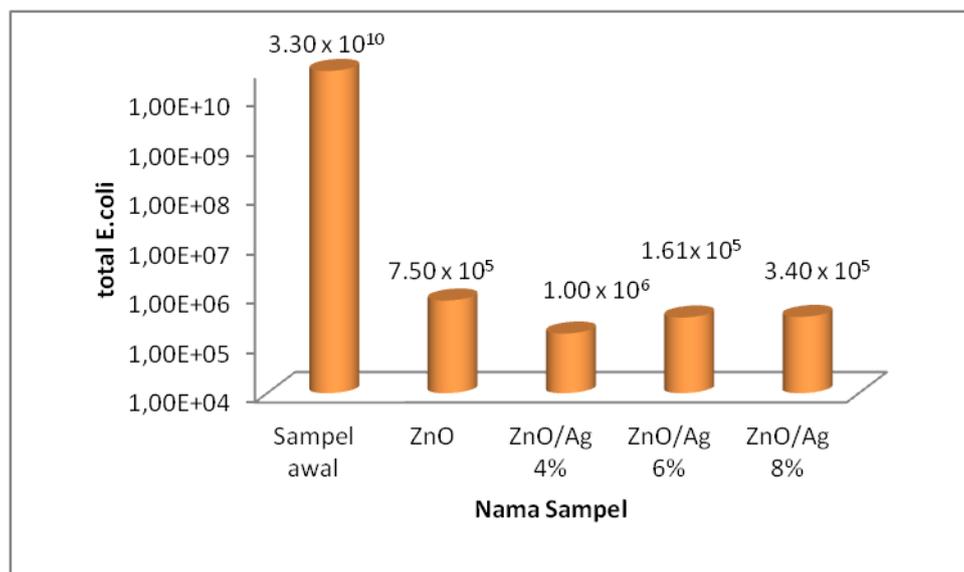
Table 2. Total *E. coli* dan prosentase degradasi setelah irradiasi terhadap sampel selama 4 jam

Nama Sampel	total <i>E. coli</i> / ml	% Degradasi
Sampel awal	3.30×10^{10}	0
ZnO	7.50×10^5	99.9977
ZnO/Ag 4%	1.61×10^5	99.9995
ZnO/Ag 6%	3.40×10^5	99.9990
ZnO/Ag 8%	3.50×10^5	99.9989

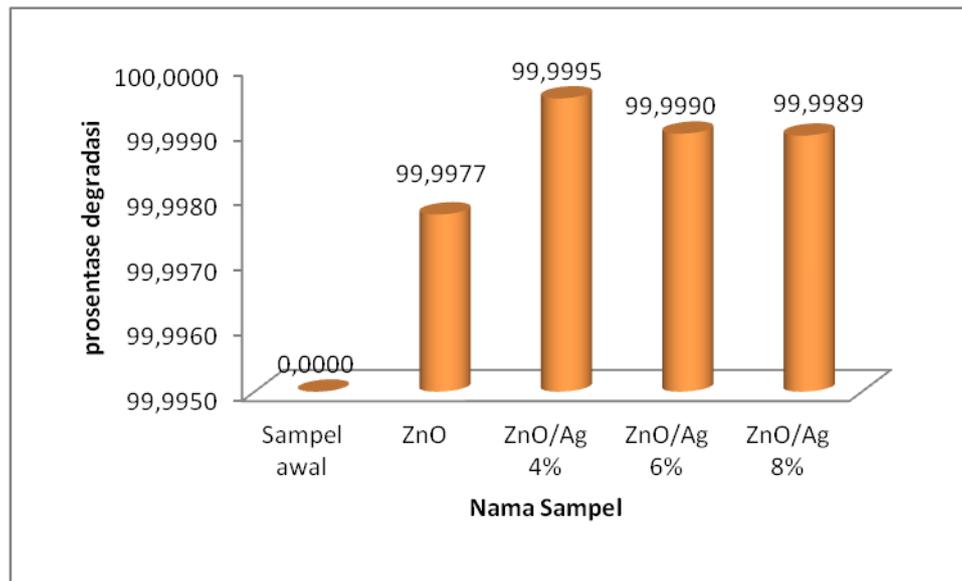
Tabel 2 dapat diketahui hasil pengujian total bakteri *E.coli* pada sampel awal sebesar 3.30×10^{10} . Terjadi penurunan total bakteri setelah diberikan perlakuan dengan irradiasi sinar matahari terhadap lapisan tipis ZnO dan ZnO/Ag. Hasil data yang diperoleh dapat diketahui bahwa dengan penambahan dopan Ag pada ZnO sebesar 4%, 6%, dan 8% memiliki kemampuan mendegradasi yang lebih baik daripada ZnO tanpa doping. Tabel 2 menunjukkan dopan Ag terbaik yaitu sebesar 4% yang mampu mendegradasi keberadaan bakteri *E.coli* hampir sempurna yakni 99,9995%, dengan penurunan jumlah bakteri yang semula berjumlah 3.30×10^{10} menurun hingga 1.61×10^5 . Untuk menghitung besarnya prosentase degradasi adalah dengan persamaan (1):

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

dengan C_o adalah konsentrasi awal, C_t adalah konsentrasi akhir. Sehingga dari data TPC dapat dibuat grafik jumlah bakteri *E.coli* dan prosentase degradasi sebagai berikut.



(a)



(b)

Gambar 4. (a) total E.coli yang masih tersisa setelah irradiasi sampel selama 4 jam dan (b) prosentase degradasi.

Grafik 1(b) memperlihatkan prosentase degradasi bakteri E. coli dalam sampel air selama selang waktu 4 jam. Penambahan dopan Ag 4% 6% dan 8% mampu mereduksi lebih baik dari ZnO. Hal ini menunjukkan bahwa aktivitas fotokatalitik ZnO dengan dopan Ag lebih baik jika dibandingkan ZnO tanpa dopan. Hal ini dikarenakan sifat Ag sebagai agen *antibacterial* mampu membantu fungsi dari ZnO dalam mendegradasi keberadaan bakteri E.coli dengan merusak membran dari sel bakteri. Aktivitas *antibacterial* tergantung pada konsentrasi dopan Ag. Konsentrasi Ag sangat berkaitan erat dengan pembentukan lubang-lubang pada dinding sel bakteri. Besarnya konsentrasi Ag yang terakumulasi pada membran bakteri menyebabkan meningkatnya permeabilitas membran dari mikroorganisme, sehingga mengakibatkan pembentukan lubang-lubang pada dinding sel bakteri semakin meningkat yang berakibat kebocoran (lisis) dan berujung pada kematian sel [5].

Selain konsentrasi Ag, antioksidan radikal bebas yang berasal dari permukaan Ag juga terkait erat dengan kematian dari sel bakteri sehingga mampu meningkatkan aktifitas fotokatalitik dari ZnO dengan menambah jumlah antioksidan radikal bebas yang dihasilkan. Hal ini diperkuat dengan penelitian yang dilakukan oleh Kim dkk., yang menunjukkan efek antibakteri dan antivirus yang baik dari Ag dengan menghasilkan spesies oksigen reaktif seperti superoksida anion (O_2^-), radikal hidroksil ($\bullet OH$) dan singlet oksigen (1O_2) yang dapat merusak tidak hanya membran sel saja, melainkan juga merusak protein, DNA, dan organ intraseluler lainnya seperti sistem pernapasannya [10].

Hasil penelitian menunjukkan bahwa ZnO/Ag 4% memiliki kemampuan paling baik dalam mendegradasi bakteri E.coli. Hal ini dikarenakan kemampuan fotokatalitik dari ZnO dengan penambahan Ag yang membantu mengasilkan jumlah antioksidan radikal bebas dalam membunuh bakteri. Selain itu, dikarenakan permukaan yang dimiliki ZnO dopan Ag 4% yang memiliki struktur ganglia dengan bulir-bulir Ag yang menambah kekasaran permukaan sehingga membuat aktivitas fotokatalitiknya meningkat. Permukaan yang lebih kasar menghasilkan luas permukaan yang lebih besar sehingga membuat aktivitas fotokatalitik yang lebih baik. Permukaan yang luas mengakibatkan semakin banyak kekosongan oksigen sehingga meningkatkan difusi antara molekul organik ataupun anorganik dengan katalis [11]. Nilai kekasaran permukaan ZnO dopan Ag 4% yang besar mengakibatkan difusi antara membran sel bakteri E.coli dengan permukaan katalis semakin banyak, sehingga proses lisis pada bakteri pun meningkat yang berakibat penurunan jumlah bakteri E.coli dari sampel awal.

4. Kesimpulan

Proses pelapisan *spray-coating* ZnO dengan variasi konsentrasi dopan Ag telah berhasil ditumbuhkan di atas substrat kaca dengan metode sol-gel, dan telah dipelajari morfologi terhadap tingkat kekasaran permukaan dan aktivitas fotokatalitiknya. Penambahan dopan Ag pada ZnO mempengaruhi pertumbuhan fase ganglia dan mempengaruhi ukuran bulir, serta menurunkan tingkat kekasaran permukaan dari ZnO yang ditunjukkan dengan Root Mean Square (RMS). Didapatkan permukaan ZnO dengan doping Ag sebesar 4% berbentuk ganglia dengan ukuran diameter bulir terbesar yaitu sebesar 304,8 nm memiliki tingkat kekasaran terbesar yaitu 195 nm. Dengan ukuran diameter bulir yang besar dan dengan struktur permukaan yang berbentuk ganglia membuat nilai kekasaran permukaan ZnO/Ag 4% menjadi semakin besar sehingga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitiknya. ZnO/Ag 4% memiliki kemampuan fotokatalitik paling baik dengan prosentase degradasi yang paling besar yaitu 99,9951%.

5. Daftar Pustaka

- [1] B. V. KUMAR, H. S. B. NAIK, D. GIRIJA, and B. V. KUMAR, "ZnO nanoparticle as catalyst for efficient green one-pot synthesis of coumarins through Knoevenagel condensation," *J. Chem. Sci.*, vol. 123, no. 5, pp. 615–621, 2011.
- [2] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- [3] Z. G. Jia, K. K. Peng, Y. H. Li, and R. S. Zhu, "Preparation and photocatalytic performance of porous ZnO microrods loaded with Ag," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 22, no. 4, pp. 873–878, 2012.
- [4] C. Karunakaran, V. Rajeswari, and P. Gomathisankar, "Optical, electrical, photocatalytic, and bactericidal properties of microwave synthesized nanocrystalline Ag-ZnO and ZnO," *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 5, pp. 923–928, 2011.
- [5] J. S. Kim et al., "Antimicrobial effects of silver nanoparticles," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 3, no. 1, pp. 95–101, 2007.
- [6] S. H., "Enhanced Bioactivity of Ag/ZnO Nanorods-A Comparative Antibacterial Study (Sbds)," *J. Nanomed. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 3, 2013.
- [7] M. H. Habibi and R. Sheibani, "Nanostructure silver-doped zinc oxide films coating on glass prepared by sol-gel and photochemical deposition process: Application for removal of mercaptan," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 1, pp. 161–165, 2013.
- [8] C. Y. Tsay and W. C. Lee, "Effect of dopants on the structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO semiconductor thin films," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 1, pp. 60–65, 2013.
- [9] J. B. You, X. W. Zhang, Y. M. Fan, Z. G. Yin, P. F. Cai, and N. F. Chen, "Effects of the morphology of ZnO/Ag interface on the surface-plasmon-enhanced emission of ZnO films," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 20, p. 205101, 2008.
- [10] S. H. Kim, H. S. Lee, D. S. Ryu, S. J. Choi, and D. S. Lee, "Antibacterial activity of silver-nanoparticles against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*," *Korean J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 39, no. 1, pp. 77–85, 2011.
- [11] C. J. Chang, M. H. Hsu, Y. C. Weng, C. Y. Tsay, and C. K. Lin, "Hierarchical ZnO nanorod-array films with enhanced photocatalytic performance," *Thin Solid Films*, vol. 528, pp. 167–174, 2013.

Ucapan Terimakasih

Peneliti menyampaikan terima kasih banyak atas pendanaan penelitian oleh DPPM DIKTI tahun 2013.