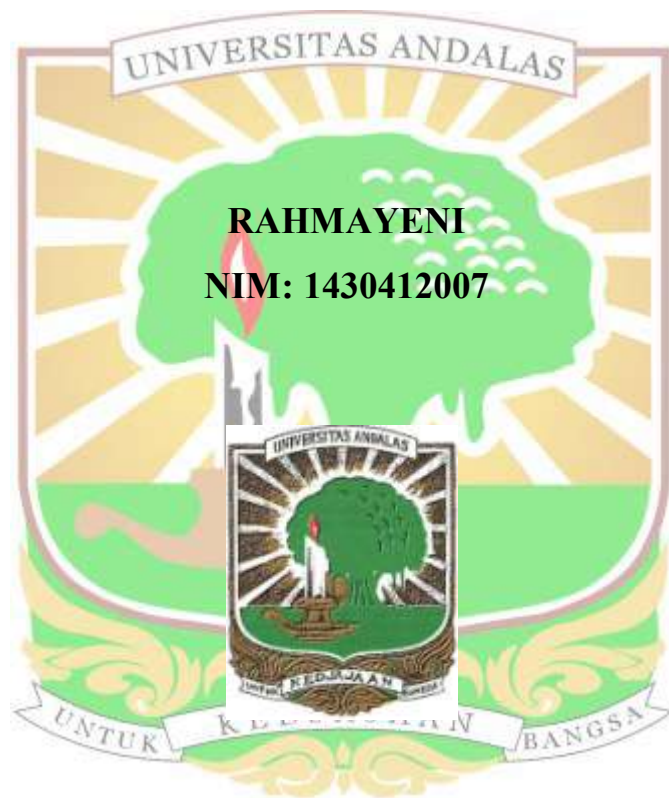


**SEMIKONDUKTOR KOMPOSIT MAGNETIK ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:  
SINTESIS, KARAKTERISASI DAN UJI AKTIVITAS  
FOTOKATALITIK TERHADAP DEGRADASI ZAT WARNA  
DALAM AIR DI BAWAH SINAR MATAHARI**

**DISERTASI**



**RAHMAYENI  
NIM: 1430412007**

**Pembimbing :**

**Prof. Dr. Syukri Arief, M. Eng**

**PROGRAM STUDI ILMU KIMIA  
PROGRAM PASCASARJANA FMIPA  
UNIVERSITAS ANDALAS  
PADANG, 2017**

## RINGKASAN

Seng oksida (ZnO) adalah semikonduktor tipe-n yang menarik perhatian para peneliti karena sifatnya yang stabil secara kimia, tidak bersifat racun, mudah didapatkan, lebih murah, morfologi dapat dikontrol, *biodegradable* dan bersahabat dengan lingkungan. Karena sifatnya yang unik, ZnO secara luas telah digunakan untuk berbagai aplikasi seperti semikonduktor, sensor gas, spintronik, antibakteri/biotik, fotodetektor dan fotokatalis. Sebagai katalis dalam proses fotokatalitik ZnO lebih baik dibanding dengan TiO<sub>2</sub> karena memiliki aktivitas yang lebih tinggi. Akan tetapi sebagaimana TiO<sub>2</sub>, ZnO juga mempunyai *band gap* yang besar yaitu sekitar 3,2-3,4 eV yang lebih aktif menyerap pada daerah sinar UV dengan panjang gelombang tertinggi sekitar 387 nm. Untuk aplikasi fotokatalitik pada daerah sinar tampak dan sinar matahari material ini kurang menguntungkan. Usaha untuk meningkatkan aktivitas material ini pada daerah sinar tampak telah banyak dilakukan antara lain dengan cara mendoping ZnO dengan atom logam, non logam ataupun oksida logam akan tetapi material yang dihasilkan sulit didaur ulang dan digunakan kembali.

Spinel ferit MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=logam alkali tanah atau transisi) adalah semikonduktor tipe-n dengan *band gap* yang sempit (< 2 eV) yang menyerap sinar tampak dengan baik dan bersifat magnet. Kombinasi ZnO dan MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> menghasilkan komposit ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yang tidak hanya menyerap di daerah sinar tampak tetapi juga bersifat magnet sehingga dapat dipisahkan dari cairan dengan mudah menggunakan pengaruh medan magnet dari luar. Banyak penelitian sudah dilakukan untuk pembuatan material komposit ini dengan menggunakan berbagai macam metode dan bahan dasar. Dari penelusuran literatur yang sudah dilakukan, belum ada dilaporkan tentang sintesis komposit ini menggunakan dua set metode sol gel-hidrotermal dan hidrotermal-hidrotermal kemudian diaplikasikan sebagai katalis untuk degradasi zat warna dalam air di bawah sinar matahari. Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan sintesis ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> melalui metode sol-gel-hidrotermal dan hidrotermal-hidrotermal. Dalam sintesis dilakukan variasi terhadap logam M (Mn, Co, Zn dan Ni) untuk melihat pengaruh jenis logam tersebut terhadap pembentukan dan sifat komposit ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Nanokomposit

yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi dengan peralatan SEM-EDX, TEM-SAED, XRD, VSM, DRS UV-vis, BET, FTIR dan TGA untuk menganalisis morfologi, komposisi unsur, fasa, sifat optik, sifat magnet, porositas, gugus fungsi dan kestabilan termal. Aktivitas fotokatalitik komposit diuji terhadap degradasi zat warna rodamin B, metilen biru dan *Congo red* di bawah sinar matahari. Beberapa parameter yang terkait dengan pengujian aktivitas katalitik juga diteliti.

Dari penelitian yang telah dilakukan didapatkan bahwa nanokomposit ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> berhasil disintesis dengan metode sol gel-hidrotermal dan hidrotermal-hidrotermal. Warna dan morfologi komposit yang dihasilkan dipengaruhi oleh logam M yang digunakan dalam pembuatan MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dan metode sintesis. Komposisi unsur-unsur yang terdapat dalam komposit mendekati hasil yang dihitung secara teoritis. Puncak-puncak spesifik yang muncul dalam pola XRD komposit merupakan pola yang sesuai untuk kristal kubus dari spinel ferit MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dan kristal heksagonal wurtzite ZnO dimana pola ini sesuai dengan standar ICCD. Sifat magnet dari material yang diukur dengan VSM menunjukkan bahwa spinel ferit ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bersifat paramagnetik, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bersifat feromagnetik, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> superparamagnetik dan NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bersifat ferimagnetik. Sifat magnet ini ditentukan oleh besaran magnet yaitu *magnetic saturation* (MS), *magnetic remanent* (MR) dan *Coercivity* (Hc). Sifat magnet dari komposit cenderung mengikuti pola ferit yang diberikan dengan nilai kemagnetan yang lebih rendah dari feritnya. Dengan adanya sifat magnet dalam komposit akan memudahkan proses pemisahan komposit dari cairan sehingga dapat digunakan untuk proses katalitik berikutnya. Dengan demikian penggunaan komposit ini sebagai katalis lebih efisien. Dari hasil pengukuran sifat optik diperlihatkan bahwa komposit yang dihasilkan menyerap di daerah sinar tampak (>400 nm) dengan nilai *band gap* yang lebih kecil dari ZnO dan lebih besar dari ferit MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ini membuktikan bahwa penggabungan ferit dalam ZnO membentuk komposit ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> telah berhasil dilakukan. Selanjutnya analisis dengan FTIR memperlihatkan adanya pita serapan untuk vibrasi Fe-O disekitar 437 cm<sup>-1</sup>, M-O disekitar 562 cm<sup>-1</sup> dan M-O-Fe di daerah 1355-1361 cm<sup>-1</sup> sebagai unit bangunan tetrahedral dan oktahedral pembentuk struktur spinel. Sedangkan untuk kompositnya terlihat serapan pada bilangan gelombang yang sama untuk ferit dan ZnO (sekitar 400-450) akan tetapi terjadi sedikit pergeseran serapan M-O yang disebabkan karena terjadinya

kombinasi antara ZnO dengan ferit. Hasil analisis dengan teknik BET memperlihatkan bahwa pola isotherm adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> untuk komposit yang disintesis mengikuti pola tipe IV dengan kurva histerisis yang sempit dan dikategorikan sebagai mesopori. Kestabilan termal komposit yang diukur dengan peralatan TGA memperlihatkan bahwa komposit mempunyai kestabilan yang cukup tinggi yang dibuktikan dengan pengurangan berat terhadap kenaikan temperatur yang kecil (<10%).

Uji aktivitas fotokatalitik komposit terhadap degradasi zat warna memperlihatkan bahwa komposit pada umumnya memperlihatkan aktivitas yang lebih baik dari pada ZnO dan MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Komposit dengan morfologi yang lebih homogen dan ukuran partikel lebih kecil mempunyai aktivitas yang lebih tinggi. Kemampuan komposit dalam mendegradasi zat warna dipengaruhi oleh MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yang terdapat dalam komposit. Aktivitas yang lebih tinggi didapat untuk komposit NCo<sub>1</sub>HD dan NNi<sub>1</sub>HD dengan persentase zat warna yang difotodegradasi mencapai angka rata-rata diatas 95% setelah 3 jam. Selain itu aktivitas fotokatalitik komposit juga ditentukan oleh jenis zat warna yang didegradasi. Kemampuan komposit bertahan terhadap pemakaian yang berulang kali (*reuseability*) diuji dengan menggunakan kembali komposit yang telah digunakan untuk proses fotokatalitik berikutnya. Hasil pengujian ini menunjukkan tidak semua komposit memperlihatkan ketahanan yang baik. Spektrum serapan UV-Vis dari zat memperlihatkan bahwa tidak ada puncak serapan lain yang muncul selain puncak zat warna itu sendiri. Ini memberi informasi bahwa zat warna tersebut diperkirakan terdegradasi menjadi senyawa yang lebih sederhana yaitu molekul H<sub>2</sub>O dan CO<sub>2</sub>. Data ini diperkuat oleh pengukuran serapan terhadap waktu retensi menggunakan peralatan HPLC dimana dalam spektrum tersebut tidak ada puncak lain yang muncul selain puncak dari zat warna. Berdasarkan data-data hasil penelitian yang diperoleh maka komposit ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dapat direkomendasikan sebagai fotokatalis yang potensial untuk mendegradasi zat warna dalam air di bawah sinar matahari dan berbagai aplikasi lainnya seperti pendegradasi zat-zat organik berbahaya lainnya dan pereduksian ion-ion logam berat dalam air. Dengan demikian permasalahan lingkungan yang disebabkan oleh limbah zat warna dan zat-zat berbahaya lainnya dapat diatasi.



## SUMMARY

Zinc oxide (ZnO) is an n-type semiconductor that attracts the attention of researchers because it is chemically stable, non-toxic, readily available, cheaper, morphology can be controlled, biodegradable and environmentally friendly. Because of its unique character, ZnO has been widely used for various applications such as semiconductors, gas sensors, spintronics, antibacterial/biotic, photodetectors and photocatalysts. As a catalyst in the photocatalytic process ZnO better than TiO<sub>2</sub> due to it has high activity. But it looks like TiO<sub>2</sub>, ZnO also has a large band gap is about 3.37 eV so that this material more active absorbs in the region of UV light with the wavelength of 387 nm. For photocatalytic applications in the area of visible light and sunlight, it is less favorable. Efforts to increase the activity of this material in the area of visible light have been carried such as by doping ZnO with a metal atom, non-metal or metal oxides but the resulting material difficult to recycle and reuse.

Spinel ferrite of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> n-type semiconductor with a narrow band gap (<2 eV) is a magnetic material that absorbs invisible light. This ferrite can be used as a dopant to increase the activity of ZnO in the visible light region. The combination of ZnO and MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> producing ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites that are not only absorbed in the visible light region but also be a magnet, so it can be easily separated from the liquid by using the influence of the external magnetic field. Many studies have been conducted to the manufacture of composite materials by using a variety of methods and materials. From the literature search that has been done, no one has reported the synthesis of these composites using two sets of methods of sol-gel-hydrothermal and hydrothermal-hydrothermal then applied as a catalyst for the degradation of organic substances in the water under solar light. Therefore, in this study conducted the synthesis of ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via sol-gel-hydrothermal and hydrothermal-hydrothermal methods. In synthesis performed variations of the M (Mn, Co, Zn, and Ni) to see the influence of these metals on the formation and properties of ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites. Nanocomposites obtained were characterized by various types of equipment such as SEM-EDX, TEM-SAED, XRD, VSM, DRS UV-Vs, BET, FTIR and TGA to analyze the

morphology, elemental composition, phase, optical and magnetic properties, porosity, group functions and stability thermal. Composite photocatalytic activity was determined on photodegradation of dyes (Rhodamine B, methylene blue, Congo red), under solar light irradiation. Some of the parameters associated with the testing of catalytic activity were also examined.

From the research that has been conducted found that the nanocomposite ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> successfully synthesized by the methods of sol-gel-hydrothermal and hydrothermal-hydrothermal. Color and morphology of the composites were influenced by metal (M) used in MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and methods of synthesis. The composition of the elements contained in the composite approach the theoretically calculated results. The specific peaks appearing in the composite XRD pattern is suitable for cube crystals of spinel ferrite MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and a hexagonal crystal wurtzite of ZnO in which this pattern by the standards of the ICDD. The magnetic properties of the material were measured by VSM showed that ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is paramagnetic, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is ferromagnetic, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is superparamagnetic, and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is ferrimagnetic. The magnetic properties of the materials depend on the value of magnetic saturation (MS), remanent magnetic (MR) and coercivity (H<sub>c</sub>). The magnetization of composites tends to follow the ferrite pattern that is given and the value of magnetism lower than their ferrite. With the magnetic properties of the composites will facilitate the process of separating the composites from the liquid after use so that it can be used for the subsequent catalytic processes. Thus the use of this composite catalyst will be more efficient. From the measurement results shown that the optical properties of the resulting composite absorb the visible light (> 400 nm) with a smaller band gap than ZnO and greater than ferrite. This proves that the incorporation of the ZnO form a composite ferrite ZnO-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> has been successfully carried out. Further, analysis by FTIR showed an absorption band for vibration Fe-O around 437 cm<sup>-1</sup>, M-O around 562 cm<sup>-1</sup> and M-O-Fe in the 1355-1361 cm<sup>-1</sup> as building units forming tetrahedral and octahedral spinel structure. As for the composite looks the same uptake for the ferrite and ZnO but a shift in the uptake of M-O caused by the combination of ZnO with ferrite. The results of the BET analysis show that the adsorption-desorption isotherm pattern N<sub>2</sub> for the composites were synthesized following the pattern of type IV with a narrow hysteresis curve. Based on the type of curve, the

composite is categorized as belonging to the mesoporous. Composite thermal stability, as measured by TGA equipment showed that the composites have a high enough stability as evidenced by a reduction in the weight of the temperature rise are small (<10%).

The photocatalytic activity of composites was determined by degradation of dyes showed that the composites exhibit better activity than ZnO and  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ . Composites with a more homogeneous morphology and particle size smaller to have a higher activity. The ability of the composite to degrade dye and organic substances are influenced by  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  contained in the composite. Higher activity obtained for composites  $\text{NCo}_1\text{HD}$  and  $\text{NNi}_1\text{HD}$  with the degradation percentage of dye reached on average above 95% for 3 hours contact time. Additionally, the composites photocatalytic activity also depends on the type of dye and organic substances are degraded. The easier the structure and the bond it will be more easily degradable substances. The ability of the composite to withstand repeated usage (reusability) were tested using a composite return that has been reused used for photocatalytic process next. These results show not all composites showed good resilience. This is evident from the decline in value of the percentage of degradation after a few times (4x) of use. UV-vis absorption spectrum of the substance showed that no other absorption peaks appear in addition to the peak of the dye it self. It gives information that the dye degraded into simple compounds are  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ . This data is amplified by absorbance measurement of the retention times using HPLC equipment wherein the spectrum no other peaks that arise in addition to the peak of the dye. It can be concluded that the synthesized composite can be used as a photocatalyst in the photocatalytic process to degrade dye or organic substances in water. From the research data obtained is concluded that the ZnO- $\text{MFe}_2\text{O}_4$  composites can be recommended as a potential catalyst in the photocatalytic process to degrade the dye in the water under sunlight and various other applications in the aquatic environment. Thus the environmental problems caused by the waste of dyes and other substances can be overcome.