

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Lokasi Penelitian

Penelitian ini terdiri dari tahap sintesis, karakterisasi dan pengujian kinerja fotokatalis nanokomposit ZnO/NiO. Tahapan sintesis dan pengujian aktifitas fotokatalitik degradasi nanokomposit ZnO/NiO dilaksanakan di laboratorium Riset Kimia (Gedung FPMIPA B-UPI). Tahap karakterisasi meliputi uji FTIR, XRD, SEM/EDX, TG-DTA dan BET N₂ *adsorption*. Uji XRD, SEM/EDX dan BET N₂ *adsorption* dilakukan di pusat penelitian material maju dan pusat penelitian nanomaterial dan teknologi bersih Badan Riset Inovasi (BRIN) di Puspitek Serpong dan Bandung. Adapun tahap uji kinerja fotokatalisis dilakukan di Laboratorium Instrumentasi Kimia (Gedung FPMIPA A-UPI) menggunakan set alat fotokatalisis dan spektrofotometer UV-VIS dan uji EIS dilakukan Laboratorium Elektrokimia-Kimia Fisik Prodi Kimia FPMIPA ITB. Seluruh penelitian ini dilakukan pada rentang waktu Agustus 2021 sampai Juni 2022.

3.2 Bahan, Alat dan Instrumentasi

Bahan yang digunakan adalah Zink Nitrat Tetrahidrat (Zn(NO₃)₂·4H₂O), Natrium Hidroksida (NaOH), Nikel Nitrat Heksahidrat (Ni(NO₃)₂·6H₂O) (99.99%), Amonium Hidroksida (NH₄OH), pati, etanol dan aquades. Zat warna azo *methylene blue* (MB) (C.I. 52015), *methyl orange* (MO) (C.I. 13025), dan *rhodamine B* (RB) (C.I. 45170). Semua bahan kimia yang digunakan kecuali aquades dan etanol merupakan bahan dengan *grade* PA (Merck).

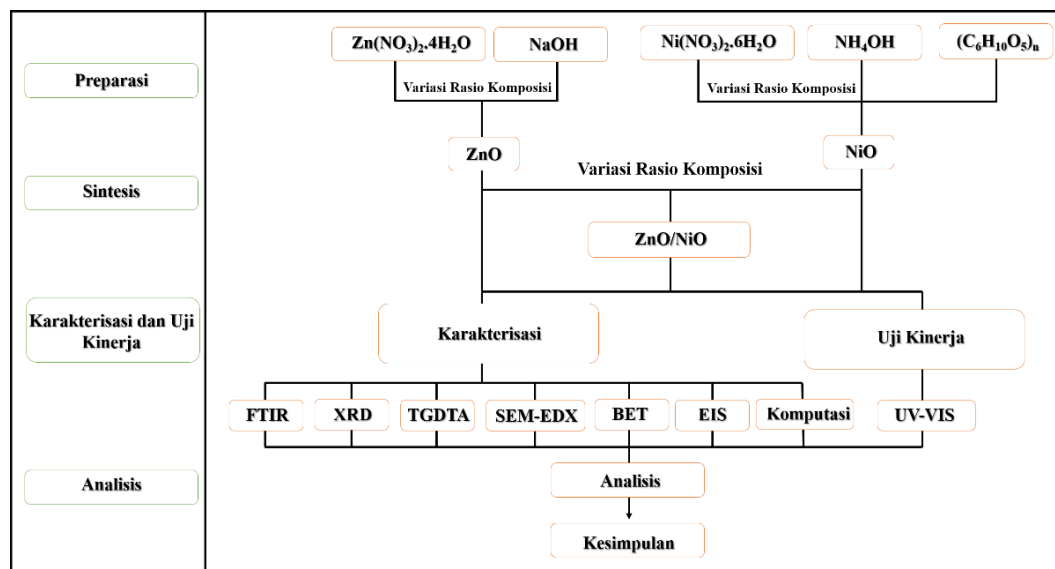
Alat-alat yang digunakan pada tahap sintesis dan uji performa meliputi autoklaf, gelas kimia (50, 250, 400, dan 1000 mL), gelas ukur (50 dan 100 mL), botol vial kaca 25 mL, kaca arloji, batang pengaduk, spatula, botol semprot, pH meter, *magnetic stirrer*, pipet tetes, neraca analitik, desikator, statif, klem, labu takar (25, 100 dan 250 mL), lampu UV-A, lampu UV-C, *hotplate*, sentrifuge, desikator, oven, *furnace*, ultrasonikator, dan set alat fotokatalitik.

Instrumentasi yang digunakan untuk karakterisasi dan pengujian kinerja nanokomposit katalis meliputi *Fourier Transmission Infra-Red* (FT-IR) (Shimadzu 8400), *X-Ray Diffraction* (XRD) (Bruker D8 Advance ECO), *Thermal Gravimetric-*

Differential Thermal Analysis (TG-DTA Shimadzu-60A), *Scanning Electron Microscopy*-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX, Hitachi S-4800), BET N₂ adsorption, Quanta chrome Nova 4200e). *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) (Gamry Reference 3000) dan Spektrofotometer UV-VIS (Shimadzu M1240).

3.3 Metode Penelitian

Penelitian ini terdiri dari tahap sintesis, karakterisasi dan uji performa dengan metode fotokatalisis. Pada tahap sintesis dilakukan preparasi bahan dan penentuan kondisi optimum sintesis ZnO, NiO dan ZnO/NiO. Karakterisasi struktur dan morfologi serta stabilitas termal katalis hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan instrumen FTIR, XRD, SEM/EDX, TG-DTA, dan BET N₂ adsorption. Pengujian kinerja katalis hasil reaksi dilakukan dengan melakukan optimasi komposisi katalis dan jenis lampu UV (UV-A dan UV-C) pada degradasi zat warna azo (MB, MO, dan RB) yang digunakan. Mekanisme fotokatalisis dikaji dengan bantuan pemodelan komputasi dengan metode *Density Functional Theory* (DFT). Alur penelitian secara keseluruhan tersaji pada **Gambar 3.1**.



Gambar 3. 1 Bagan Alir Penelitian

3.3.1 Sintesis Nanokomposit ZnO/NiO

3.3.1.1 Preparasi ZnO

Nanopartikel ZnO disintesis dari larutan Zn(NO₃)₂·4H₂O dan larutan NaOH. Sintesis ZnO pada penelitian ini menggunakan metode hidrotermal. Mula-mula

larutan NaOH dengan variasi konsentrasi disiapkan. Larutan Zink Nitrat 0.5 M juga disiapkan dalam akuades 200 mL. 200 mL larutan NaOH dengan konsentrasi berbeda (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 M) ditambahkan kedalam 200 mL larutan Zink Nitrat 0.5 M, hasil dari pencampuran kedua larutan tersebut memiliki *range* pH 4.7-13.2. Larutan yang telah tercampur lalu diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 30 menit pada suhu kamar dengan kecepatan 200 rpm. Pada tahap ini, terbentuk endapan berwarna putih. Tahap selanjutnya dilakukan proses hidrotermal menggunakan autoklaf dengan suhu 60°C selama 6 jam yang diikuti dengan homogenisasi menggunakan *stirrer* selama 15 menit. Endapan yang diperoleh, kemudian dicuci dengan aquades hingga pH=7 lalu di oven dengan suhu 150°C hingga kering, didapatkan padatan berwarna putih. Nanopartikel ZnO yang telah diperoleh dinotasikan dengan ZnO-1, ZnO-2, ZnO-3, ZnO-4, dan ZnO-5 untuk variasi konsentrasi larutan NaOH (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 M) secara berturut-turut.

3.3.1.2 Preparasi NiO

Nanopartikel NiO disintesis dari larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan larutan NH_4OH . Mula-mula disiapkan larutan nikel nitrat dengan variasi konsentrasi 0.25, 0.5, dan 0.75 M. Masing-masing larutan nikel nitrat tersebut ditambahkan larutan amonium hidroksida tetes demi tetes hingga mencapai pH=11. Larutan kemudian diaduk selama 1 jam pada suhu 80°C hingga warnanya berubah dari hijau menjadi biru yang diikuti dengan terbentuknya endapan $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Selanjutnya, larutan pati (disiapkan dengan melarutkan 2.28 gram pati dengan 50 mL akuades lalu diaduk selama 1 jam dengan suhu 60°C) ditambahkan pada campuran dan diaduk selama 90 menit dengan kecepatan 500 rpm. Endapan yang diperoleh dicuci dengan aquades dan etanol beberapa kali untuk mencapai pH=7. Endapan berwarna hijau terang dikeringkan dalam oven dengan suhu 100°C selama 12 jam lalu dikalsinasi dengan suhu 300°C selama 2 jam dan diperoleh padatan berwarna abu kehitaman. Nanopartikel NiO yang telah diperoleh dinotasikan dengan NiO-1, NiO-2, NiO-3 untuk variasi konsentrasi larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,25; 0,50; 0,75 M) secara berturut-turut.

3.3.1.3 Sintesis Nanokomposit ZnO/NiO

Nanopartikel oksida logam yang telah disiapkan kemudian dicampurkan dengan konsentrasi yang sesuai dengan berbagai rasio massa (gram) ZnO:NiO dari (1:1), (1:4), (4:1). Campuran tersebut kemudian ditambahkan kedalam 100 mL akuades lalu diultrasonikasi (40 kHz, 180 watt) selama 1 jam. Endapan kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 2500 rpm selama 1 jam lalu dikeringkan selama 6 jam pada suhu 100°C. Nanokomposit ZnO/NiO hasil sintesis dinotasikan sebagai ZnO/NiO-1, ZnO/NiO-2, dan ZnO/NiO-3 untuk rasio massa ZnO/NiO (1:1), (1:4), (4:1), secara berturut-turut.

3.3.2 Karakterisasi ZnO, NiO dan ZnO/NiO

Pada tahap ini, dilakukan karakterisasi terhadap nanopartikel dan nanokomposit yang telah disintesis. Adapun karakterisasi yang telah dilakukan diantaranya:

3.3.2.1 *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)*

Analisis FTIR dibutuhkan untuk memprediksi mekanisme pembentukan dari sampel yang diuji (Loutfy *et al.*, 2016). Pada penelitian ini, FTIR digunakan untuk mengetahui interaksi kimia yang berlangsung dan verifikasi keberhasilan sintesis nanopartikel ZnO, NiO dan nanokomposit ZnO/NiO. Sampel diukur dengan FTIR-Shimadzu 8400 pada rentang bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} dengan pelet KBr pada suhu kamar.

3.3.2.2 *X-Ray Diffraction (XRD)*

Pada penelitian ini, XRD digunakan untuk mengetahui kristalinitas dan ukuran dari ZnO, NiO dan ZnO/NiO yang disintesis. Analisis XRD dilakukan setelah sampel telah dimasukkan ke dalam holder dengan bantuan kaca preparat untuk memastikan permukaan sampel rata dengan permukaan holder. Selanjutnya sampel dianalisis dengan instrumen XRD. Dalam analisisnya, digunakan XRD Bruker D-8 Advanced Eco pada kisaran $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ dengan laju pemindaian $2^\circ/\text{menit}$ (radiasi Cu $K\alpha$, $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$, 50 kV, 300 mA). Dari pola difraksi sinar-X yang diperoleh, dapat ditentukan d-spacing dan ukuran kristal menggunakan persamaan Bragg dan persamaan Scherrer.

3.3.2.3 *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)*

Analisis komposisi unsur dan morfologi katalis hasil sintesis dilakukan menggunakan instrumen SEM/EDX dengan tujuan untuk mengetahui karakteristik morfologi ZnO, NiO dan ZnO/NiO. Pengujian sampel dilakukan dengan cara menempelkan karbon tip pada sampel *holder*, kemudian ditempelkan serbuk ZnO, NiO dan ZnO/NiO pada karbon tip. Sampel terlebih dahulu di *coating* menggunakan logam Au dan Pd. Selanjutnya sampel dianalisis dengan instrumen SEM/EDX (Oh *et al.*, 2019). Dalam analisisnya, digunakan Field SEM-EDX Hitachi S-4800 dengan posisi surface (pembesaran 5000-30000x, 20 kV).

3.3.2.4 *Thermal Gravimetric-Differential Thermal Analysis (TG-DTA)*

Karakterisasi menggunakan instrumentasi TG-DTA dilakukan untuk mengetahui titik dekomposisi katalis, serta mengetahui kestabilan katalis terhadap suhu. Sampel ditempatkan pada wadah sampel, sementara blanko ditempatkan dalam wadah blanko. Perubahan massa diukur selama perubahan temperature berlangsung. Data yang diperoleh berupa selisih massa sampel dan massa blanko yang akan diplot dalam bentuk grafik fungsi massa terhadap temperatur. Alat TG-DTA yang digunakan adalah Shimadzu tipe DTG 60H dengan kondisi pengukuran pada suhu 600°C, temperature rate 10/min, flow rate 15 mL/min dengan menggunakan gas nitrogen UHP (*Ultra High Purity*).

3.3.2.5 *BET Surface Area dan Pore Size Analyzer*

Luas permukaan katalis diamati dengan BET Surface Area dan Pore Size Analyzer – Quanta chrome Nova 4200e. Mula-mula gas yang terserap pada sampel dihilangkan terlebih dahulu dengan cara dipanaskan dalam kondisi vakum. Proses *degassing* dilakukan dengan suhu berkisar antara 200-300°C selama 4 jam. Luas permukaan yang diukur merupakan jumlah pori di setiap satuan luas dari sampel dan luas permukaan spesifiknya merupakan luas permukaan per gram. Luas permukaan dipengaruhi oleh ukuran partikel/pori, bentuk pori dan susunan pori dalam partikel. Pengukuran luas permukaan zat padat dengan alat *Surface Area Analyzer* merupakan metode adsorpsi gas. Adsorpsi gas dengan zat padat menggunakan gas nitrogen.

3.3.2.6 *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

Pengukuran sifat transfer muatan dilakukan dengan menggunakan metode EIS menggunakan alat Gamry 3000. Pengukuran dilakukan pada frekuensi 100 Hz – 10×10^6 Hz. Hasil EIS ditunjukkan dalam bentuk plot Nyquist yang menjelaskan hubungan antara impedansi imajiner (Z'') dan impedansi riil (Z').

3.3.2.7 *Spektrofotometer UV-VIS*

Analisis optik dan energi celah pita dihitung menggunakan spektrum absorbansi yang diperoleh dari spektrofotometer UV-Vis Shimadzu M1240 dengan rentang spektral 200 nm-800 nm. Pengujian sampel dilakukan dengan cara memasukkan akuades terlebih dahulu sebagai blanko ke dalam kuvet, dilanjutkan dengan sampel larutan zat warna yang telah terdegradasi menggunakan ZnO, NiO dan ZnO/NiO.

3.3.3 *Uji Kinerja Katalis ZnO, NiO dan ZnO/NiO*

3.3.3.1 *Fotokatalisis*

Aktivitas fotokatalitik dari ZnO, NiO dan ZnO/NiO dievaluasi berdasarkan hasil degradasi zat warna MB, MO dan RB (limbah model) menggunakan lampu UV-A dan UV-C pada suhu ruang (25°C). Mula-mula katalis (ZnO, NiO dan ZnO/NiO) hasil sintesis ditimbang sebanyak 0,15 g. Kemudian katalis dicampurkan dengan masing-masing larutan zat warna sebanyak 20 mL dengan konsentrasi 10 ppm dalam botol vial. Setelah itu, masing-masing botol berisi zat warna diultrasonikasi (40 kHz, 180 watt) selama 5 menit. Kemudian botol vial tersebut disimpan di bawah sinar UV-A (315-400 nm) dan UV-C (100-280 nm) selama 24 jam. Katalis yang ada dalam larutan lalu disentrifugasi dengan kecepatan 2500 rpm selama 30 menit. Larutan zat warna yang telah terdegradasi lalu diukur menggunakan spektrofotometer UV-VIS. Panjang gelombang dari tiap zat warna yaitu 664, 464,5 dan 554 nm untuk MB, MO, dan RB. Jumlah zat warna azo yang terdegradasi ditentukan dengan persamaan :

$$\%C = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

Dalam persamaan di atas, C_0 dan C_t masing-masing adalah konsentrasi awal dan akhir larutan zat warna. Set alat fotokatalitik tersaji pada Gambar 3.2.



Gambar 3. 2 Set Alat Fotokatalitik

3.3.3.2 Perhitungan Sifat Elektronik Katalis

Perhitungan sifat elektronik dilakukan berdasarkan hasil perhitungan yang disajikan pada database materials project (<https://materialsproject.org/>) dengan mengidentifikasi kemiripan struktur berdasarkan hasil karakterisasi XRD. Digunakan perangkat lunak VASP dengan *run type* GGA + U untuk memperoleh *density of states*.