

SINTESIS FOTOKATALIS M/TiO₂ DAN APLIKASINYA UNTUK DEKOMPOSISI AIR

Satrio Bakti Uji Prambasto*), Warlan Sugiyo dan Sigit Priatmoko

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Pebruari 2014
Disetujui Pebruari 2014
Dipublikasikan Mei 2014

Kata kunci:
fotokatalis
dopan
TiO₂
dekomposisi air

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang sintesis fotokatalis titanium (IV) oksida termodifikasi Zn dan Ni untuk (i) mengetahui pengaruh *dopan* Zn dan Ni terhadap *band gap* TiO₂, (ii) mengetahui pengaruh *dopan* Zn dan Ni terhadap kristalinitas TiO₂, serta (iii) mengetahui pengaruh Zn dan Ni terhadap aktifitas fotokatalis TiO₂ untuk dekomposisi air. Sintesis M/TiO₂ dilakukan melalui metode sol-gel kemudian diaplikasikan sebagai fotokatalis untuk dekomposisi air. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan DR-UV untuk mengetahui *band gap* M/TiO₂, XRD untuk mengetahui struktur dan ukuran kristal, dan foto mikron CCD untuk mengetahui permukaan fotokatalis M/TiO₂. Hasil uji aktifitas fotokatalis menunjukkan Ni(1%)/TiO₂, Zn(2%)/TiO₂, dan Zn(2%)-Ni(1%)/TiO₂ menghasilkan gas dengan volume 3, 11 dan 28 kali dibandingkan TiO₂. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa fotokatalis Zn(2%)-Ni(1%)/TiO₂ memiliki ukuran partikel 18,8 nm dengan *band gap* optimum 2,93 eV serta memiliki aktifitas fotokatalitik tertinggi. Hasil karakterisasi dan kinerja fotokatalis menunjukkan *dopan* Zn dan Ni mampu menurunkan *band gap* TiO₂, meningkatkan kristalinitas, serta meningkatkan aktifitas fotokatalitik dari TiO₂.

Abstract

The research on synthesis photocatalyst TiO₂ modified Zn and Ni has been conducted to (i) determine the effect of dopants Zn and Ni on TiO₂ band gap, (ii) determine the effect of dopants Zn and Ni on the crystallinity of TiO₂, and (iii) determine the effect of Zn and Ni on TiO₂ photocatalytic activity for the decomposition of water. M/TiO₂ synthesis through sol-gel method is then applied as a photocatalyst for water decomposition. The result of synthesis of M/TiO₂ was characterized with DR-UV to determine the band gap M/TiO₂, XRD to determine the structure and size of the crystal, and CCD photos micron for M/TiO₂ photocatalyst photos surface. The photocatalytic activity shows Ni(1%)/TiO₂, Zn(2%)/TiO₂, and Zn(2%)-Ni(1%)/TiO₂ produces gas 3, 11 and 28 times that of TiO₂. The characterization shows that Zn(2%)-Ni(1%)/TiO₂ has a particle size of 18.8 nm with a band gap optimum of 2.93 eV and has the highest photocatalytic activity. The characterization and photocatalyst activity shows, Zn and Ni dopants can reduce the band gap of TiO₂, increased crystallinity, and increase the photocatalytic activity of TiO₂.

Pendahuluan

Bahan bakar fosil akhir-akhir ini menjadi sorotan di berbagai media massa, baik nasional maupun internasional karena persediaan bahan bakar fosil semakin menipis. Menipisnya bahan bakar fosil berimbas pada krisis energi yang serius. Selain itu, penggunaan bahan bakar fosil juga menghasilkan gas rumah kaca, karena pembakaran bahan bakar fosil menghasilkan gas CO₂.

Sebagai bahan bakar utama, bahan bakar fosil tidak ramah lingkungan dan tidak dapat diperbaharui. Oleh karena itu, berbagai cara dilakukan untuk memproduksi bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar fosil yang ramah lingkungan dan dapat diperbaharui. Sebagai bahan alternatif, hidrogen merupakan pilihan yang tepat, karena energi alternatif hidrogen merupakan energi alternatif ramah lingkungan dan dapat diperbaharui. Metode *Steam Reforming of Methane* (SRM) sering digunakan untuk produksi hidrogen dengan bahan dasar dari bahan bakar fosil. Penggunaan bahan bakar fosil sebagai penghasil hidrogen tentunya menimbulkan masalah, yaitu menghasilkan gas CO dan CO₂.

Fotokatalis TiO₂ sering digunakan sebagai katalis dalam proses dekomposisi air untuk produksi hidrogen karena memiliki keunggulan dibandingkan dengan semikonduktor lainnya. Keunggulan TiO₂ antara lain, memiliki kestabilan kimia yang tinggi (stabilitas kimia dari titanium (IV) oksida hanya di tempat gelap, dan akan aktif jika dikenai sinar UV), murah, dan tidak beracun (Hashimoto, *et al.*; 2005).

TiO₂ memiliki *band gap* 3,2-3,8 eV. Lebar nya *band gap* ini akan mempengaruhi proses eksitasi elektron dari pita valensi menuju ke pita konduksi. Permasalahan lebarnya *band gap* diatasi dengan *doping* Zn dan Ni. Logam Ni telah dilaporkan mampu menurunkan *band gap* dari titanium (IV) oksida seperti yang dilakukan oleh Slamet, *et al.* (2011) dan Afrozi (2010). *Dopan* Zn juga mampu menurunkan *band gap* dari titanium (IV) oksida seperti yang dilaporkan oleh El-Bahy, *et al.*; (2008).

Logam Zn dan Ni dilaporkan mampu meningkatkan aktifitas fotokatalis dari titanium (IV) oksida seperti yang dilakukan oleh Nguyen, *et al.* (2011) dan Xu, *et al.* (2005) yang ditandai dengan berkurangnya ukuran kristal dari titanium (IV) oksida. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Tan, *et al.* (2011) naiknya aktifitas fotokatalis yang disebabkan oleh *dopan*

ditandai dengan turunnya ukuran kristal titanium (IV) oksida.

Aktifitas fotokatalis dari TiO₂ meningkat ketika terjadi perubahan struktur kristal dari TiO₂, salah satunya karena pengaruh dari temperatur kalsinasi. Menurut Sikong, *et al.* (2008) perubahan struktur dan kristalinitas dari fotokatalis TiO₂ merupakan pengaruh dari temperatur kalsinasi. Kristalin TiO₂ dapat terbentuk pada suhu 500°C, pada suhu tersebut didominasi oleh fraksi *anatase*, dimana struktur *anatase* merupakan struktur kristal yang menguntungkan dari segi aktifitas fotokatalitik (Begum, *et al.*; 2008).

Pada penelitian ini menggunakan teknik sol gel untuk sintesis fotokatalis, karena tingkat kemudahan dan murah. Kemudahan dalam mengontrol ukuran partikel dan kehomogenitasnya yang tinggi merupakan kelebihan dari metode sol gel, terutama untuk preparasi nanopartikel. Menurut Venkatachalam, *et al.* (2007) mensintesis TiO₂ dengan cara sol gel menggunakan TiPP sebagai prekursor dan penggunaan HCl untuk mempercepat reaksi hidrolisis. Penggunaan HCl sebagai katalis hidrolisis dalam sintesis sol gel telah dipelajari oleh Sayilkan, *et al.* (2005). Penggunaan HCl sebagai katalis hidrolisis ternyata mempengaruhi ukuran kristal dari titanium (IV) oksida. TiO₂ yang tidak menggunakan HCl sebagai katalis hidrolisis mempunyai ukuran yang lebih besar dibandingkan yang TiO₂ yang menggunakan HCl sebagai katalis hidrolisis.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh *dopan* Zn dan Ni terhadap *band gap* TiO₂, kristalinitas TiO₂, dan aktifitas fotokatalitik dari TiO₂. *Dopan* Zn dan Ni diharapkan dapat meningkatkan kristalinitas, menurunkan *band gap*, dan meningkatkan aktifitas fotokatalitik dari TiO₂.

Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas, *stirrer* (*corning stirrer pc 353*), *magnetic stirrer*, *oven* (memmert), neraca analitik (AND HR-200), DR UV Vis (Perkin Elmer lambda 900 spektrofotometer), XRD (Bruker D8 Advance dengan radiasi CuK α (40 kV, 40 mA)), mikroskop mikron CCD dan, lampu UV panjang gelombang 254 nm. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Zn(NO₃)₂.4H₂O (Acros, > 98% *purity*), Ni(NO₃)₂.6H₂O (Acros, > 98% *purity*), titanium isopropoxide (Aldrich), gliserol (System, 95% *purity*), Aquademin (Brataco), HCl (Merck,

37%), dan etanol (Merck, 96%).

Sintesis M/TiO₂ dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel. Fotokatalis M/TiO₂ (M = Zn dan Ni) dengan komposisi *dopan* Zn dan Ni dengan variasi masing-masing 0,5; 1; 1,5 dan 2% b/b terhadap TiPP. Proses sintesis M/TiO₂ dilakukan dengan menambahkan 8,8 mL TiPP ke dalam 143 mL etanol dan di-*strirer* selama 15 menit. Kemudian ditambahkan logam Zn dan Ni masing-masing 0,5; 1; 1,5 dan 2% b/b terhadap TiPP dan diaduk kembali selama 15 menit. Selanjutnya, dimasukkan HCl 2 M sampai pH larutan 3,5. Terakhir ditambahkan 2 mL aquademin ke dalam larutan tersebut dan diaduk kembali sampai terbentuk gel. Gel yang terbentuk kemudian dipanaskan dengan *oven* pada suhu 100°C sampai didapatkan serbuk kasar M/TiO₂. Serbuk kasar M/TiO₂ dikalsinasi pada suhu 500°C selama 2 jam. Serbuk yang dihasilkan dikarakterisasi dengan menggunakan DR-UV untuk mengetahui *band gap* dari fotokatalis M/TiO₂, XRD untuk mengetahui kristalinitas M/TiO₂, dan foto mikron CCD untuk mengetahui foto permukaan dari M/TiO₂.

Uji aktifitas fotokatalis M/TiO₂ dilakukan dengan cara mengambil sebanyak 0,25 gram serbuk fotokatalis M/TiO₂ ditambahkan kedalam 250 mL campuran aquademin dan gliserol 20% v/v. Kemudian, reaktor fotokatalitik dikenai sinar UV dengan panjang gelombang 254 nm.

Uji gliserol dilakukan dengan cara membuat gliserol dengan konsentrasi 0, 5, 10, 15, 20, 25 dan 30% v/v untuk membuat kurva standar gliserol untuk menentukan massa jenis dari gliserol dengan menggunakan piknometer. Konsentrasi gliserol sebelum dan sesudah reaksi fotokatalitik dihitung berdasarkan persamaan linear dari kurva standar gliserol.

Hasil dan Pembahasan

Fotokatalis TiO₂ yang dimodifikasi dengan *dopan* Zn dan Ni telah berhasil disintesis dengan metode sol-gel. *Dopan* Zn dan Ni diharapkan mampu menurunkan *band gap* dari TiO₂, meningkatkan kristalinitas TiO₂, dan meningkatkan aktifitas fotokatalitik TiO₂.

Berdasarkan karakterisasi *Diffuse Reflectance* UV-Vis pada Tabel 1 dapat diketahui bahwa *dopan* Zn dan Ni mampu menurunkan *band gap* dari TiO₂.

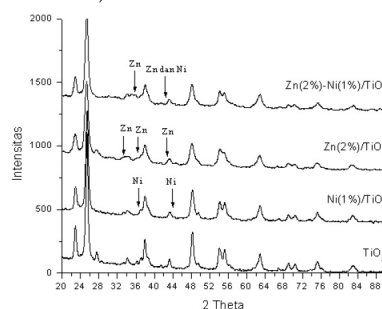
Berdasarkan Tabel 1 dapat diketahui bahwa *dopan* Zn dan Ni mampu menurunkan *band gap* dari TiO₂. Turunnya *band gap* dari

TiO₂ karena *dopan* Zn dan Ni sangat menguntungkan dari segi fotokatalitik karena mampu menekan rekombinan elektron-hole sehingga mampu meningkatkan aktifitas fotokatalitik dari TiO₂.

Tabel 1. Hasil perhitungan *band gap*

Fotokatalis	Band gap (eV)
TiO ₂	3,42
Ni (1%)/TiO ₂	3,08
Zn(2%)/TiO ₂	3,24
Zn(2%)-Ni(1%)/TiO ₂	2,93

Karakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* dilakukan untuk mengetahui ukuran kristal, struktur kristal, dan fraksi *anatase* dan *rutil*.



Gambar 1. Difraktogram fotokatalis M/TiO₂ hasil karakterisasi XRD

Berdasarkan difraktogram XRD pada Gambar 1 didapatkan puncak-puncak di 2θ 25,3°; 37,9°; 48,1°; 54°; 54,9°; 62,6°; dan 69,05° yang menunjukkan difraksi *anatase* dari bidang (101), (004), (200), (105), (211), dan (204) (Nguyen, *et al.*; 2011). Selain difraksi dari *anatase*, muncul juga *peak* dari Zn yaitu pada 2θ 36,9°, 43,2°, dan 54,9°, sedangkan *peak* Ni muncul pada 2θ 37,5° dan 44°. Berdasarkan difraktogram XRD dapat ditarik kesimpulan bahwa logam Zn dan Ni telah terdopan pada kisi-kisi TiO₂.

Perhitungan ukuran partikel dengan menggunakan persamaan *Debye-Scherrer* diperoleh ukuran kristal dari M/TiO₂ seperti yang disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil perhitungan ukuran kristal M/TiO₂

Fotokatalis	Ukuran partikel (nm)
TiO ₂	26,7
Ni (1%)/TiO ₂	21,8
Zn(2%)/TiO ₂	16,1
Zn(2%)-Ni(1%)/TiO ₂	18,8

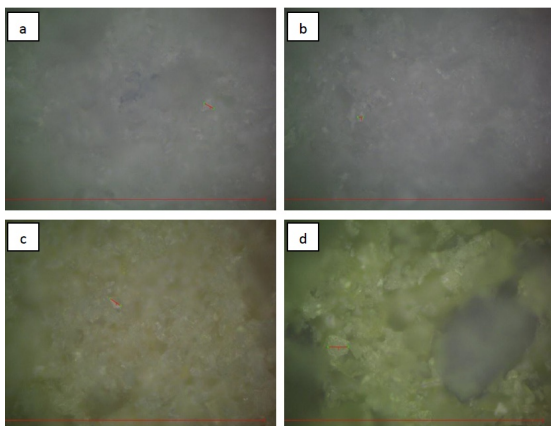
Ukuran partikel fotokatalis M/TiO₂ yang telah disintesis berada pada kisaran 16-21 nm. Menurut Tan, *et al.* (2011), penambahan *dopan* mampu mempengaruhi sifat fisik dari TiO₂ seperti naiknya kristalinitas (tingginya fraksi *anatase*), luas permukaan, dan ukuran kristal yang kecil. Hasil perhitungan fraksi *anatase* dan *rutil* dengan persamaan *Spuur-Myers* disajikan

pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil perhitungan fraksi *anatase* dan *rutil*

Fotokatalis	Fraksi	
	Anatase	Rutil
TiO ₂	0,93	0,07
Ni (1%)/TiO ₂	1,00	0,00
Zn(2%)/TiO ₂	0,96	0,04
Zn(2%)-Ni(1%)/TiO ₂	1,00	0,00

Analisis foto mikron CCD dilakukan untuk mengetahui foto permukaan dari fotokatalis M/TiO₂ yang disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Hasil foto CCD dari fotokatalis (a) TiO₂, (b) Zn(2%)/TiO₂, (c) Ni(1%)/TiO₂, (d) Zn(2%)-Ni(1%)/TiO₂ perbesaran 1000x

Berdasarkan foto mikron CCD pada Gambar 2 terlihat perbedaan warna dari masing-masing fotokatalis M/TiO₂ yang menunjukkan logam Zn dan Ni telah *terdopan* pada kisi-kisi TiO₂. Warna dari Zn(2%)/TiO₂ lebih gelap dibandingkan dengan TiO₂. Hal ini menunjukkan logam Zn telah *terdopan* pada kisi TiO₂. Pada fotokatalis Ni(1%)/TiO₂ dan Zn(2%)-Ni(1%)/TiO₂ warnanya hijau dan hijau mengkilat dibandingkan dengan TiO₂. Hal ini disebabkan logam Ni pada fotokatalis Ni(1%)/TiO₂ dan logam Zn dan Ni pada Zn(2%)-Ni(1%)/TiO₂ telah *terdopan* pada kisi-kisi TiO₂.

Berdasarkan hasil karakterisasi XRD dapat diketahui bahwa fotokatalis M/TiO₂ memiliki struktur kristal *anatase* dengan ukuran 16-21 nm. Keberhasilan *dopan* Zn dan Ni juga telah terbukti dengan munculnya *peak* dari Zn dan Ni dengan didukung turunnya *band gap* dari TiO₂. Hasil uji foto mikron CCD juga memberikan bukti bahwa logam Zn dan Ni telah *terdopan* pada kisi-kisi TiO₂ dengan ditunjukkan perbedaan warna sebelum dan sesudah *didopan* dengan logam Zn dan Ni.

Uji fotokatalitik dekomposisi air memberikan hasil bahwa TiO₂ dengan tidak *didopan* dengan Zn dan Ni menghasilkan gas dekomposisi lebih sedikit dibandingkan dengan TiO₂

yang telah *didopan* dengan Zn dan Ni. Hasil uji fotokatalitik disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Volume gas hasil dekomposisi air oleh fotokatalis M/TiO₂ selama 3 jam

Fotokatalis	Volume gas dekomposisi air (mL)
TiO ₂	1,9
Ni (1%)/TiO ₂	5,7
Zn(2%)/TiO ₂	20,8
Zn(2%)-Ni(1%)/TiO ₂	55,6

Berdasarkan Tabel 4 dapat diketahui bahwa *dopan* Zn dan Ni mampu meningkatkan aktifitas fotokatalis Zn dan Ni. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Devi, *et al.* (2010). Menempalnya Zn dan Ni pada kisi-kisi TiO₂ menyebabkan perubahan ukuran kristal dan juga meminimalisir rekombinasi elektron-hole sehingga menyebabkan aktifitas fotokatalitik dari TiO₂ meningkat. Aktifitas tertinggi ditunjukkan oleh fotokatalis Zn(2%)-Ni(1%)/TiO₂ dengan menghasilkan volume gas dekomposisi air sebesar 28 kali dibandingkan dengan TiO₂.

Uji gliserol dilakukan untuk mengetahui penurunan konsentrasi gliserol sebelum dan sesudah dilakukannya dekomposisi air. Penurunan konsentrasi dari gliserol menunjukkan bahwa gliserol digunakan sebagai sumber hidrogen selain air. Penggunaan hidrogen sendiri ada dua fungsi, yaitu sebagai *sacrificial agent* dan juga sebagai elektron donor yang akan meminimalisir rekombinasi elektron dan *hole* sehingga aktifitas dari fotokatalis M/TiO₂ meningkat. Hasil uji gliserol ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 5. Hasil uji gliserol

Fotokatalis	Keadaan	% Gliserol
TiO ₂	Awal	20,86
	Akhir	20,73
A*	Awal	21,00
	Akhir	20,86
A**	Awal	21,03
	Akhir	19,26

Keterangan: A*= Zn(0,5%)-Ni(1%)/TiO₂; A**= Zn(2%)-Ni(1%)/TiO₂

Penurunan konsentrasi dari gliserol sebelum dan sesudah dilakukannya fotokatalitik menandakan bahwa gliserol sebagai *sacrificial agent* dan juga sebagai donor elektron telah berfungsi dengan baik.

Simpulan

Besarnya *band gap* dipengaruhi oleh *dopan* Zn dan Ni pada permukaan TiO₂ dengan ditandai turunnya *band gap* TiO₂ setelah *didopan* dengan Zn dan Ni. Kristalinitas dipengaruhi oleh *dopan* Zn dan Ni pada permukaan TiO₂ dengan ditandai bertambah sempitnya lebar *peak anatase* dan tingginya fraksi *anatase* dari

M/TiO₂. Aktifitas fotokatalitik meningkat setelah didopan dengan Zn dan Ni karena Zn dan Ni mampu meningkatkan kristalinitas dan menurunkan *band gap* dari TiO₂.

Daftar Pustaka

- Afrozi A.S. 2010. *Sintesis dan Karakterisasi Katalis Nanokomposit Berbasis Titania untuk Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air*. Tesis. Jakarta: Program Pascasarjana Universitas Negeri Jakarta
- Begum N.S., H.M.F. Ahmed & K.R. Gunashekar. 2008. Effects of Ni doping on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition technique. *Bull. Mater. Sci.* 31(5): 747-751
- El-Bahy Z.M., A.A. Ismail & R.M. Mohamed. 2008. Enhancement of Titania by Doping Rare Earth for Photodegradation of Organic Dye (Direct Blue). *Journal of Hazardous Materials*. 11(1): 138-143
- Hashimoto K., H. Irie & A. Fujishima. 2005. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (5): 8269-8285
- Nguyen T.B., M.J. Hwang & K.S. Ryu. 2011. Synthesis and High Photocatalytic Activity of Zn-doped TiO₂ Nanoparticles by Sol-gel and Ammonia-Evaporation Method. *Bull. Korean Chem. Soc.* 33 (1): 243-247
- Sayilkan F., M. Asilturk, H. Sayilkan, Y. Onal, M. Akarsu & E. Arpac. 2005. Characterization of TiO₂ Synthesized in Alcohol by a Sol-Gel process: The Effects of Annealing Temperature and Acid Catalyst. *Turk J. Chem.* 29 (2): 697-706
- Sikong L., & Damchan. 2008. Effect Of Doped SiO₂ and Calcination Temperature on Phase Transformation of TiO₂ Photocatalyst Prepared by Sol-Gel Method. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 30 (3): 385-391
- Slamet A. & Setiadi. 2011. Photocatalytic Hydrogen Generation fFrom Glycerol and Water using Pt Loaded N-doped TiO₂ Nanotube. *IJET-IJENS*. 11(3): 91-95
- Tan Y.N., C.L. Wong & A.R. Mohamed. 2011. An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO₂ in the Degradation of Organic Pollutants. *ISRN Materials Science*. 2011(34): 256-265
- Venkatachalam N., M. Palanichamy & V. Murugesan. 2007. *J. Mol. Catal A.* 273 (177): 354-365
- Xu J.-C., M. Lu, X.Y. Guo & H.L. Li. 2005. Zinc Ions Surfacedoped Titanium Dioxide Nanotubes and Its Photocatalysis Activity for Degradation of Methyl Orange in Water. *Journal of Molecular Catalysis A.* 226 (1):123-127