

Komparasi Aktivitas Fotokatalitik Ni/TiO₂ dan Zn/TiO₂ untuk Dekomposisi Air Menjadi H₂

Sigit Priatmoko* dan Satrio B.U Prambasto

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Semarang, Indonesia
Gedung D7 Lt.1, Kampus Sekaran Gunungpati, Semarang 50229
*E-mail: sigitwarsono65@mail.unnes.ac.id

Diterima 9 Januari 2022

Disetujui 23 Maret 2022

Dipublikasikan 28 April 2022

Abstrak

Telah dilakukan penelitian produksi gas hidrogen dari dekomposisi air menggunakan fotokatalitik Ni/Zn-TiO₂ sebagai sumber energi alternatif yang ramah lingkungan. Tujuan penelitian adalah mempelajari pengaruh dopan logam Zn dan Ni pada padatan TiO₂ terhadap aktivitas dekomposisi air untuk menghasilkan gas hidrogen. Penelitian dilakukan dengan cara impregnasi TiO₂ Degussa P25 ke dalam larutan seng asetat dan nikel asetat, kemudian dikalsinasi pada temperatur yang bervariasi. Fotokatalis yang dihasilkan dikarakterisasi lebih lanjut meliputi: celah pita, kristalinitas dan SEM. Uji aktivitas fotokatalitik dilakukan di dalam reaktor, dengan menyinari air bebas mineral yang telah diberi fotokatalis menggunakan sinar tampak dan sinar UV. Produk hidrogen dianalisis dengan Gas Chromatography (GC) menggunakan detektor TCD. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dopan Zn dan Ni pada TiO₂ dapat meningkatkan produksi gas H₂. Dopan logam Ni memiliki pengaruh yang lebih besar dibandingkan dengan logam Zn. Diduga hal ini disebabkan efek yang dihasilkan oleh celah pita dopan Ni lebih rendah dibandingkan dengan dopan Zn.

Kata kunci: dopan, fotokatalis, celah pita

Abstract

The research of hydrogen gas production from water decomposition using photocatalytic Ni/Zn-TiO₂ as environmentally friendly alternative energy source has been conducted. The research objective was to study the effects of Zn and Ni metal dopants in TiO₂ solids on the activity of decomposition of water to produce hydrogen gas. The study was conducted by impregnating TiO₂ Degussa P25 to a solution of zinc acetate and nickel acetate, and then calcined at varied temperatures. The resulting photocatalysts were characterized further includes: band gap, crystallinity and SEM. Photocatalytic activity test carried out in the reactor, by irradiating a mineral-free water that has been given photocatalysts using visible and UV light. Hydrogen product was analyzed by Gas Chromatography (GC) using TCD detector. The results showed that show that both Zn and Ni dopants into TiO₂ can increase the production of H₂ gas. Ni metal dopants have a greater influence than the Zn metal. Presumably this is due to the effect produced by the band gap of Ni dopant is lower than the Zn dopants.

Key words: dopants, photocatalyst, the band gap

How to cite:

Priatmoko S., & Prambasto S.B.U. (2022). Komparasi aktivitas fotokatalitik Ni/TiO₂ dan Zn/TiO₂ untuk dekomposisi air menjadi H₂. *Indonesian Journal of Mathematics and Natural Sciences*, 45(1), 38-44.

PENDAHULUAN

Salah satu persoalan krusial yang melanda hampir seluruh wilayah di dunia termasuk Indonesia akibat bertambahnya jumlah penduduk dan meningkatnya aktivitas manusia adalah kebutuhan energi. Untuk mengatasi hal tersebut diperlukan terobosan untuk mencari sumber-sumber energi alternatif di luar energi fosil. Salah satu sumber energi yang layak dipertimbangkan adalah bahan bakar hidrogen (Liao *et al.*, 2012; Jiang *et al.*, 2015). Gas ini memiliki kalor pembakaran 285,5

kJ per mol, yang berarti setiap 1 gram hidrogen jika dibakar dapat menghasilkan kalor sebanyak 142,575 kJ, jauh lebih besar dibanding kalor yang dihasilkan bahan bakar hidrokarbon. Hingga saat ini persentase penggunaan energi alternatif masih sangat sedikit dikarenakan efektivitas dan efisiensinya yang tergolong masih kecil.

Titanium (IV) oksida atau titania, TiO_2 , banyak digunakan sebagai katalis dalam produksi fotohidrogen karena sifat kimia yang baik dan sifat fotokimia yang stabil, mempunyai celah pita yang moderat, tidak beracun, dan mempunyai sifat surface area yang tinggi. Namun, efisiensi keseluruhan produksi fotohidrogen dengan menggunakan TiO_2 sebagai fotokatalis di bawah 10 %, yang merupakan patokan efisiensi untuk produksi fotohidrogen agar dapat dipertimbangkan untuk implementasi komersial (Liao *et al.*, 2012).

Rendahnya efisiensi produksi fotohidrogen terutama karena ketidakmampuan TiO_2 untuk memanfaatkan cahaya tampak (Chiarello *et al.*, 2010). Celah pita TiO_2 adalah 3,2 eV yang dapat diaktifkan oleh foton dengan panjang gelombang ≥ 400 nm (daerah UV). Karena radiasi matahari hanya mengandung gelombang elektromagnetik UV sekitar 3-4 %, maka peran cahaya pada gelombang tampak (visible) yang dapat mengaktifkan fotokatalis merupakan persyaratan penting dalam rangka produksi hidrogen secara ekonomis. Rendahnya efisiensi produksi fotohidrogen juga disebabkan oleh reaksi rekombinan elektron dan hole. Untuk mengatasi masalah ini, dikembangkan beberapa metode misalnya doping logam. Kehadiran ion doping dalam fotokatalis diharapkan dapat menggeser penyerapan yang signifikan untuk daerah tampak dibandingkan dengan fotokatalis murni (Guo *et al.*, 2013; Gupta & Pal, 2013). Suatu ion dopan juga bertindak sebagai perangkap elektron yang mengarah dari pembawa muatan yang dihasilkan dan meminimalkan hole elektron rekombinan (Jafari, 2016). Penggunaan logam transisi banyak dilakukan untuk meningkatkan aktivitas serapan cahaya di daerah sinar tampak karena beberapa alasan, salah satunya adalah logam dopant yang dipergunakan memiliki jari-jari ion yang berdekatan dengan jari-jari ion Ti^{4+} sehingga dapat masuk ke dalam struktur TiO_2 secara substitusional maupun interstisial.

Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan karakteristik fotokatalis Zn- TiO_2 dengan Ni- TiO_2 khususnya besarnya energi *band gap* yang dihasilkan dan aktivitas fotokatalitiknya terhadap produksi gas hidrogen hasil dekomposisi air.

METODE

Preparasi dan Pretreatment dari Fotokatalis

Kurang lebih sebanyak 4 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) dan 5 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) masing-masing ditimbang dan dilarutkan dalam 150 mL aqua bidestilata. Ke dalam masing-masing larutan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ditambahkan gliserol kemudian diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 1 jam. Ditimbang kurang lebih 100 g TiO_2 Degussa P25 (Meccck), kemudian dimasukkan ke dalam larutan seng asetat dan diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 24 jam sampai terbentuk suspensi. Selanjutnya ditimbang kurang lebih 100 g TiO_2 Degussa P25, kemudian dimasukkan ke dalam larutan nikel asetat dan diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 24 jam sampai terbentuk suspensi. Sejumlah NaOH 0,25 M (Merck) ditambahkan ke dalam suspensi sampai pH larutan sekitar 12 untuk membentuk endapan. Masing-masing campuran dilanjutkan dan di-stirrer selama 1 hari, disaring dan dikeringkan selama 24 jam pada suhu 75°C. Kalsinasi dilakukan pada suhu 300°C; 400°C; 500°C selama 2 jam. Prosedur yang sama digunakan untuk seng asetat dengan kadar 2 % dan 5% tetapi dengan massa masing-masing 8 g dan 20 g. Untuk larutan nikel asetat massa nikel asetat heksa hidrat yang ditimbang adalah 10 g (kadar 2%) dan 25 g (kadar 5%).

Produksi Fotohidrogen dari Air

Sumber cahaya yang berasal dari lampu halogen 500 W digunakan dengan posisi lampu di atas reaktor dengan jarak 15 cm dari permukaan. Selama reaksi fotokatalis dilakukan pada kondisi normal yakni pada suhu 27°C dan tekanan 1 atm. Sebanyak 0,1 g bubuk fotokatalis yang telah dibuat dilarutkan dalam 10 mL distilled water, kemudian dimasukkan ke dalam reaktor. Proses fotohidrogen dilakukan selama kurang lebih 2 jam. Untuk menghindari adanya ledakan, maka ke dalam reaktor sebelumnya dialiri gas helium untuk membuang udara yang terdapat dalam reaktor. Gas hidrogen yang dihasilkan dianalisis dengan GC (Shimadzu GC-2025) dengan detektor TCD.

Karakterisasi Fotokatalis

Karakterisasi fotokatalis meliputi: (a) band gap menggunakan DR UV Vis Perkin Elmer lambda 900 spektrofotometer, panjang gelombang 190-800 nm, digunakan untuk pengukuran band gap fotokatalis Zn-Ni/TiO₂, (b) kristalinitas menggunakan XRD (*X-Ray powder diffraction*, Shimadzu XRD-6000) dengan radiasi CuK α (40 kV, 40 mA) pada sudut 2 θ dari 100 sampai 800, dengan kecepatan scan 40min⁻¹, morfologi permukaan dengan SEM menggunakan Zeiss supra 35VP dengan 80 kX magnification dan pengoperasian pada 10 kV.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perhitungan energi *band gap* dilakukan dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk. Energi *band gap* (Eg) diperoleh dengan membuat grafik hubungan antara [F(R)h.v]² terhadap (h.v) atau energi (eV). Dalam hal ini besarnya nilai Eg semikonduktor adalah nilai h.v pada saat [F(R)h.v]²=0, yang diperoleh dari perpotongan garis lurus yang ditarik memotong sumbu x pada kurva. Penarikan garis lurus terhadap kurva didasarkan pada kurva yang membentuk garis linear pada kenaikan kurva yang pertama (Jiang *et al.*, 2015). Energi yang diperoleh dalam penelitian ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Liao *et al.* (2012), bahwa energi gap TiO₂ berkisar antara 3-3,2 eV (Tabel 1).

Tabel 1. Nilai *band gap* material menurut kadar logam dopan (Zn dan Ni)

No	Komposisi Material	Temperatur Kalsinasi (°C)	Eg (eV)
1	TiO ₂	400	3,21
2	Ni(1%)-TiO ₂	400	2,51
3	Ni(2%)-TiO ₂	400	2,95
4	Ni(5%)-TiO ₂	400	3,31
5	Zn(1%)-TiO ₂	400	3,12
6	Zn(2%)-TiO ₂	400	3,24
7	Zn(5%)-TiO ₂	400	3,22

Masuknya logam dopan Zn ke dalam TiO₂ berbeda efeknya terhadap kecenderungan perubahan energi gap yang dihasilkan dibandingkan dengan masuknya logam dopan Ni ke dalam TiO₂. Pada logam dopan Zn, penambahan konsentrasi Zn tidak secara linear mempengaruhi besarnya band gap. Dalam Tabel 1 terlihat bahwa peningkatan kadar Zn dari 1% menjadi 2% menaikkan band gap, tetapi kemudian sedikit turun pada konsentrasi 5%. Hal ini diduga terkait dengan penyebaran partikel Zn dalam struktur anastase TiO₂ yang mana pada saat konsentrasi Zn 5%, pori-pori TiO₂ sebagian besar tertutup rapat oleh partikel Zn, sehingga yang terukur adalah band gap logam Zn. Sebagaimana diketahui band gap ZnO sebenarnya hampir sama dengan TiO₂ yakni sekitar 3,2 eV. Doping logam ini sebenarnya dimaksudkan untuk meningkatkan kinerja aktivitas fotokatalis yang terbentuk dalam produksi H₂ dari H₂O. Dengan demikian, konsentrasi dopan Zn optimal yang dapat mengurangi band gap TiO₂ adalah sebesar 1%.

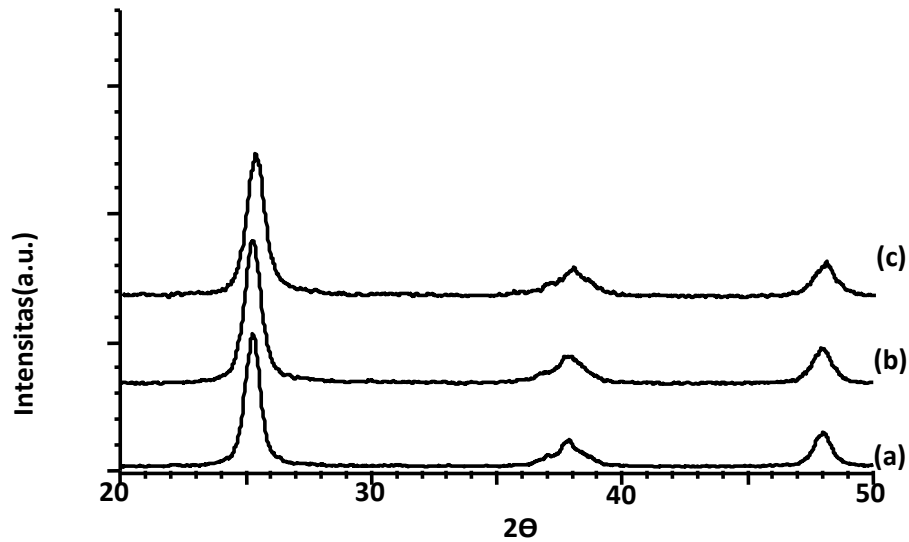
Berbeda dengan fotokatalis Zn-TiO₂, peningkatan dopan Ni ke dalam TiO₂ berhasil menurunkan nilai *band gap* TiO₂ pada konsentrasi 1%, tetapi kembali meningkat pada konsentrasi Ni 2% dan 5%. Peningkatan nilai band gap TiO₂ setelah didoping Ni antara 2-5% diduga disebabkan makin bertambahnya partikel Ni yang menutupi TiO₂ sehingga ada kemungkinan *band gap* yang terukur adalah band gap Ni yang jika dalam keadaan oksidanya memiliki nilai *band gap* sebesar 3,98 eV. Dengan demikian konsentrasi optimal Ni untuk menurunkan *band gap* TiO₂ adalah sebesar 1%.

Selanjutnya, berdasarkan Tabel 2 tampak bahwa pada konsentrasi dopan 1%, baik dopan Zn maupun Ni memberikan nilai *band gap* rendah, dimana untuk logam Ni memberikan *band gap* 2,51 eV sedangkan untuk logam Zn memberikan *band gap* 3,12 eV. Fotokatalis yang terdoping logam Zn dan Ni kemudian dikalsinasi pada temperatur yang divariasi, yakni 300°C, 400°C dan 500°C selama 4 jam. Energi *band gap* untuk tiap fotokatalis disajikan pada Tabel 2. Pada tabel tersebut tampak bahwa peningkatan temperatur kalsinasi tidak berarti menurunkan *band gap* yang dihasilkan. Temperatur optimal yang dapat menghasilkan *band gap* terendah baik untuk Zn maupun Ni adalah pada temperatur 400°C. Kenaikan suhu dari 400°C menjadi 500°C diduga hanya meningkatkan kristalinitas padatan tetapi tidak menurunkan *band gap* fotokatalis. Material fotokatalis yang didapatkan kemudian diuji aktivitasnya terhadap reaksi dekomposisi air menjadi gas H₂ dan O₂.

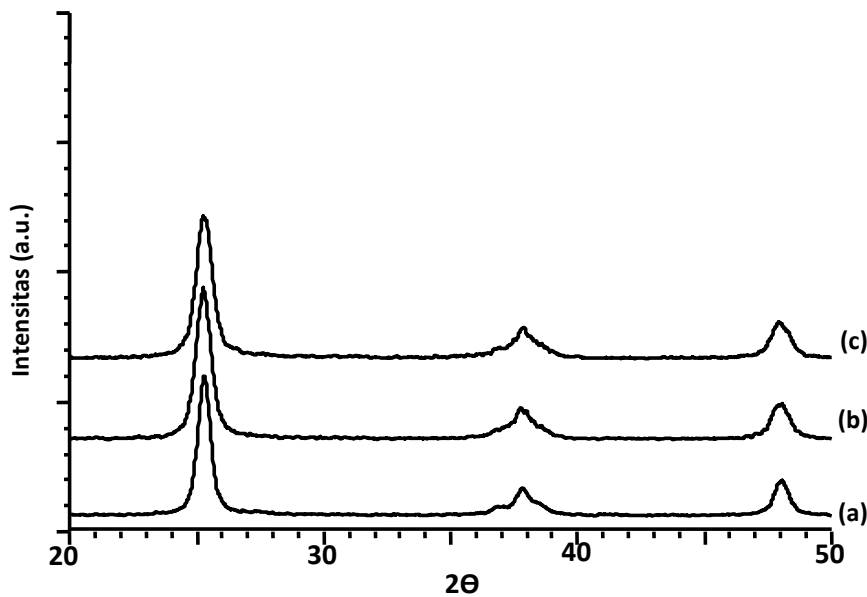
Tabel 2. Nilai *band gap* dan temperatur kalsinasi fotokatalis

No	Jenis Fotokatalis	Temperatur Kalsinasi (°C)	Eg (eV)
1	TiO ₂	500	3,13
2	Ni(1%)-TiO ₂	300	2,96
3	Ni(1%)-TiO ₂	400	2,51
4	Ni(1%)-TiO ₂	500	3,32
5	Zn(1%)-TiO ₂	300	3,31
6	Zn(1%)-TiO ₂	400	3,11
7	Zn(1%)-TiO ₂	500	3,22

Karakterisasi XRD dari powder Zn/Ni-TiO₂ yang disintesis melalui kalsinasi pada suhu 500 °C selama 2 jam memperlihatkan struktur anatase. Ini dapat dibuktikan dengan puncak yang muncul pada spektrum XRD seperti yang terlihat pada Gambar 1 dan Gambar 2. Hasil ini identik dengan puncak TiO₂-anatase yang dihasilkan pada penelitian sebelumnya (Yan *et al.*, 2013) dan referensi dari JCPDS Card no. 21-1272. Puncak anatase dengan intensitas tertinggi muncul pada $2\theta = 25,28^\circ$. Hasil XRD ini juga memperlihatkan bahwa puncak-puncak TiO₂-anatase yang dihasilkan tidak mengalami perubahan yang mencolok dengan variasi konsentrasi Zn/Ni-TiO₂. Hal ini menunjukkan bahwa dengan penambahan logam dopant tidak mengubah struktur fasa kristalin TiO₂.



Gambar 1. Spektrum XRD powder Ni-TiO₂ dengan kadar Ni (a) 1%, (b) 2%, dan (c) 5%.



Gambar 2. Spektrum XRD powder Zn-TiO₂ dengan kadar Zn (a) 1%, (b) 2% dan (c) 5%

Berdasarkan persamaan Scherrer diperkirakan bahwa puncak yang lebar dengan intensitas yang rendah akan cenderung menghasilkan ukuran kristalin yang lebih kecil (Yan *et al.*, 2013). Lebar puncak dapat diukur berdasarkan lebar pada tinggi setengah puncak (Full Width at Maximum High/FWHM). Ukuran kristalin TiO₂ yang diperoleh berdasarkan hasil perhitungan dengan persamaan Scherrer's yaitu sebesar 20 nm, sedangkan untuk ukuran kristalin Zn/Ni-TiO₂ dapat dilihat pada Tabel 3. Berikut ini adalah persamaan Scherrer's yang digunakan untuk menentukan ukuran kristal (t).

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dalam hal ini: K merupakan konstanta (0,89); λ , Panjang gelombang sinar-X untuk Cu K α (0,15405 nm); β , FWHM pada $2\theta \times (\pi / 180)$; dan θ adalah Sudut Bragg.

Tabel 3. Ukuran kristal Zn/Ni-TiO₂ dihitung berdasarkan persamaan Scherrer

Kadar logam (Zn/Ni) dalam TiO ₂ (mol %)	Ukuran kristal Ni-TiO ₂ (nm)	Ukuran kristal Zn-TiO ₂ (nm)
1	12	14
3	10	12
5	9	10

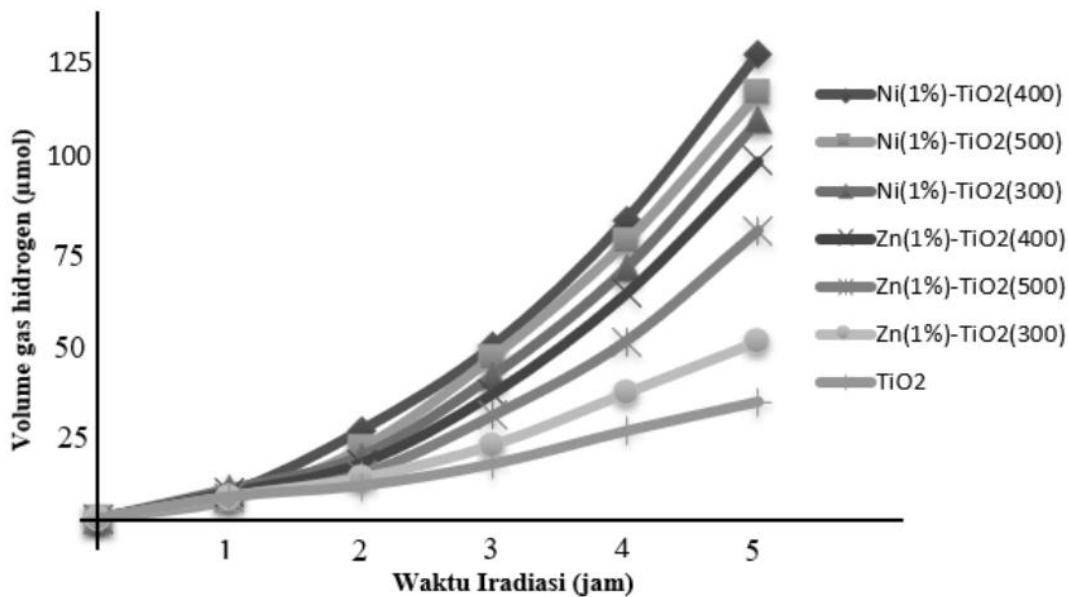
Uji Aktivitas Katalitik Powder Zn/Ni-TiO₂ untuk Dekomposisi H₂O

Ukuran kristalin dan jumlah logam dopant dapat mempengaruhi tingkat aktivitas katalitik dari Zn/Ni-TiO₂. Ukuran kristal yang kecil akan memberikan area permukaan yang semakin luas, sehingga permukaan yang aktif akan semakin banyak. Ukuran kristalin yang kecil dapat menyebabkan transfer muatan pada permukaan TiO₂ berlangsung dengan cepat sehingga dapat meningkatkan aktivitas katalitik sekaligus juga memungkinkan rekombinasi elektron-hole terjadi dengan cepat. Dengan adanya logam dopant, proses katalitik dapat ditingkatkan dengan cara menghambat rekombinasi antara elektron dan *hole*, tergantung pada besarnya konsentrasi logam dopant (Khan & Swati, 2016).

Jumlah gas hidrogen hasil dekomposisi air untuk beberapa fotokatalis hasil optimasi disajikan dalam Gambar 3. Pada gambar tersebut tampak bahwa jenis logam dopan mempengaruhi jumlah gas hidrogen yang dihasilkan. Untuk fotokatalis dengan dopan logam Ni kadar 1% yang dikalsinasi pada temperatur 400°C, menghasilkan jumlah gas hidrogen yang diukur pada kondisi RTP, yakni 126 μ mol.

Pada temperatur kalsinasi yang lebih tinggi yakni 500°C, jumlah hidrogen yang dihasilkan berkurang. Hal ini diduga akibat bertambahnya band gap Ni-TiO₂. Sebagaimana diketahui, besar nilai band gap fotokatalis berkaitan erat dengan kemampuan dekomposisinya dalam menguraikan air menjadi gas hidrogen dan oksigen. Sementara untuk temperatur kalsinasi 300°C diperoleh jumlah gas hidrogen paling rendah, yakni 108 µmol.

Untuk jenis logam dopan Zn, produksi gas hidrogen yang dihasilkan dalam uji aktivitas katalitik untuk dekomposisi air lebih rendah dibanding jenis logam dopan Ni pada semua temperatur kalsinasi. Hal ini mudah dipahami karena band gap dopan Zn yang lebih rendah dibanding Ni, sehingga produksi gas hidrogennya juga lebih sedikit. Jumlah gas hidrogen terbanyak dihasilkan oleh dopan logam Zn ke dalam TiO₂ yang kadar logam Zn 1% dan dikalsinasi pada temperatur 400 °C yakni sebesar 78 µmol. Sementara fotokatalis TiO₂ tanpa diberi dopan, menghasilkan jumlah gas hidrogen paling rendah. Hal ini berarti, adanya dopan logam Ni dan Zn berpengaruh terhadap jumlah gas hidrogen yang dihasilkan.



Gambar 3. Pengaruh dopan Ni dan Zn terhadap kinerja fotokatalis TiO₂ dalam memproduksi gas hidrogen (Volume air 250 mL, massa katalis 0,3 gram, volume gas diukur pada RTP)

SIMPULAN

Karakteristik fotokatalis Zn/Ni-TiO₂ untuk menghasilkan gas hidrogen paling optimal, adalah: a). Pada penambahan dopan logam Zn, kristalinitas TiO₂ tidak berubah, celah energi 3,11 eV, profil permukaan padatan relatif homogen dan ukuran partikel 14 nm, b). Pada penambahan dopan logam Ni, kristalinitas TiO₂ tidak berubah, celah energi 2,51 eV, profil permukaan padatan relatif homogen dan ukuran partikel 12 nm. Penambahan dopan Zn maupun Ni ke dalam TiO₂ mempengaruhi volume produksi hidrogen hasil dekomposisi air menggunakan foton pada panjang gelombang sinar tampak. Fotokatalis Zn-TiO₂ yang optimal menghasilkan gas hidrogen adalah pada kadar Zn 1% dan dikalsinasi pada temperatur 400°C. Fotokatalis Ni-TiO₂ yang optimal menghasilkan gas hidrogen adalah pada kadar Ni 1% dan dikalsinasi pada temperatur 400°C.

DAFTAR PUSTAKA

- Chiarello, G.L, Aguirre, M.H., & Selli, E. (2010). Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂. *Journal of Catalysis*, 273(2), 182-190.
- Guo, Y., Zu, B., & Dou, X. (2013). Zeolite-based photocatalyst: a promising strategy for efficient photocatalysis. *Journal of Thermodynamics & Catalysis*, 4(2).
- Gupta, N., & Pal, B. (2013). Photocatalytic activity of transition metal ions impregnated TiO₂ nanostructures for Iodide oxidation to Iodine formation. *Molecular Catalysis*, 371, 48-55.

- Jafari, S. (2016). Investigation of adsorption of dyes onto modified titanium dioxide, *Dissertation*, Mikkeli University Consortium, Mikkeli, Finland.
- Jiang, C., Lee, K.Y., Parlett, C.M.A., Bayazit, M.K., Lau, C.C., Ruan, Q., Moniz, S.J.A., Lee, A.F., & Tang, J. (2015). Size-controlled TiO₂ nanoparticles on porous hosts for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis: A: General*, 521, 133-139.
- Khan, H., & Swati, I.K. (2016). Fe³⁺-doped anatase TiO₂ with d-d transition, oxygen vacancies and Ti³⁺ centres: synthesis, characterization, UV/vis photocatalytic and mechanistic studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(23), 2-23.
- Liao, C.-H., Huang, C.-W. & Wu, J.C.S. (2012). Review hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting. *Catalysis*, 2, 490-516.
- Yan, H., Wang, X., Yao, M. & Yao, X. (2013). Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: the case of TiO₂. *Nature, Science Progress*, 23(4), 402-407.