

SINTESIS Ni-TiO₂ DAN NiO-TiO₂ DAN AKTIVITASNYA DALAM DEGRADASI METILEN BIRU

Didi Subagja*, Sigit Priatmoko, dan Nuni Widiarti
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229
*surel : DidiSubagja13@gmail.com

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis Ni-TiO₂ dan NiO-TiO₂ dengan metode sol gel. Komposit Ni-TiO₂ dan NiO-TiO₂ disintesis dari prekursor Titanium Isopropoksida dan (Ni(NO₃)₂·6H₂O). Proses kalsinasi dilakukan dengan variasi urutan proses oksidasi-reduksi dan temperatur kalsinasi. Proses oksidasi-reduksi menghasilkan material Ni-TiO₂, proses reduksi-oksidasi menghasilkan material NiO-TiO₂. Hasil analisis XRD menunjukkan ukuran terkecil partikel Ni-TiO₂ yaitu 7,44 nm dan NiO-TiO₂ yaitu 8,53 nm. Penambahan dopan menyebabkan *band gap* TiO₂ menjadi lebih kecil. *Band gap* terkecil akibat dopan Ni yaitu 2,68 eV sedangkan *band gap* terkecil akibat penambahan dopan NiO yaitu 2,81 eV. Hasil SEM-EDX menunjukkan permukaan TiO₂ terdopan Ni dan NiO lebih kecil dan halus dibandingkan TiO₂ tanpa dopan. Material hasil sintesis kemudian digunakan untuk uji aktivitas fotokatalitik yaitu degradasi metilen biru. Degradasi metilen biru terbesar pada TiO₂ terdopan Ni sebesar 76,93%, sedangkan degradasi metilen biru terbesar pada TiO₂ terdopan NiO sebesar 80,63%.

Kata kunci: Ni-TiO₂, NiO-TiO₂, Sol-Gel, Fotokatalitik, Degradasi Metilen Biru

ABSTRACT

The synthesis of Ni-TiO₂ and NiO-TiO₂ with sol gel method. The Ni-TiO₂ composite and NiO-TiO₂ synthesized by titanium isopropoxide and (Ni (NO₃)₂·6H₂O) precursors. The calcination process is done with the variations oxidation-reduction process and the calcination temperature. Oxidation-reduction process to produce Ni-TiO₂ material and oxidation-reduction process to produce material NiO-TiO₂. The results of XRD analysis refer the smallest particle size Ni-TiO₂ is 7.44 nm and NiO-TiO₂ is 8.53 nm. The addition of dopants causes the *band gap* of TiO₂ becomes smaller. The smallest *band gap* due to dopant Ni is 2.68 eV, and 2.81 eV addition of dopants NiO. SEM-EDX results showed the surface of TiO₂ doping Ni and NiO is smaller and finer than TiO₂ without dopants. Material synthesis results are then used to test the photocatalytic activity, namely the degradation of methylene blue. The degradation of methylene blue in TiO₂ doping Ni by 76.93%, while the of degradation of methylene blue in TiO₂ doping NiO by 80.63%.

Keywords: Ni-TiO₂, NiO-TiO₂, Sol-Gel, Photocatalytic, Degradation Methylene Blue

Pendahuluan

Titanium dioksida (TiO₂) merupakan material yang sudah diaplikasikan secara luas dalam berbagai aspek. Pada dekade terakhir ini, TiO₂ telah digunakan sebagai material anti bakteri, dekomposisi air, degradasi metilen biru, dan masih banyak lagi aplikasi lainnya. TiO₂ merupakan semikonduktor yang memiliki fotoaktivitas dan stabilitas kimia tinggi. TiO₂ juga

bersifat nontoksik, memiliki sifat redoks, yaitu mampu mengoksidasi polutan organik dan mereduksi sejumlah ion logam dalam larutan. TiO₂ juga memiliki sifat *inert*, stabil terhadap korosi yang disebabkan cahaya ataupun bahan kimia (Hoffmann *et al.*, 1995; Gupta *et al.*, 2011), tersedia melimpah di alam (Radecka *et al.*, 2008). TiO₂ memiliki energi *band gap* yang besar sekitar 3,2 eV-3,8 eV (Beiser *et al.*, 1987). Lebarnya *band gap* ini akan mempengaruhi proses eksitasi elektron dari pita valensi menuju ke pita konduksi (Lestari *et al.*, 2012).

Fotokatalis TiO₂ merupakan zat pengoksidasi yang sangat kuat bila disinari dengan cahaya UV dengan panjang gelombang λ (365-385) nm. Penggunaan fotokatalis TiO₂ lebih menguntungkan daripada absorben lain seperti arang aktif dalam hal mengabsorpsi zat warna. Penggunaan fotokatalis TiO₂ akan mengurai zat warna yang berbahaya menjadi senyawa yang lebih sederhana. Sementara itu, prinsip absorpsi arang aktif hanya mengabsorpsi zat warna tanpa menguraikan zat warna menjadi senyawa yang lebih sederhana (Afrozi, 2010).

Aktivitas fotokatalis TiO₂ dapat ditingkatkan melalui proses doping ion dopan. Logam Ni paling sering digunakan sebagai dopan. Pada penelitian Takashi *et al.* (2003), logam nikel telah diuji sebagai dopan untuk menaikkan efisiensi fotokatalis TiO₂ pada daerah sinar tampak serta mengurangi *band gap* pada TiO₂. Fungsi dopan sebagai *electron trapping* yang dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik (Afrozi, 2010). Keberadaan dopan dalam fotokatalis TiO₂ dapat menyebabkan pergeseran panyerapan yang signifikan ke daerah cahaya tampak dibandingkan fotokatalis murni (Patsoura *et al.*, 2006).

Berdasarkan uraian di atas maka dalam penelitian ini peneliti mencoba melakukan sintesis dan karakterisasi Ni-TiO₂ dan NiO-TiO₂ dengan variasi temperatur dan urutan proses oksidasi-reduksi pada saat kalsinasi. Dopan Ni terhadap TiO₂ diharapkan dapat meningkatkan fotokatalis terhadap nanomaterial TiO₂ sehingga dapat diaplikasikan dalam mendegradasi zat warna metilen biru. Metilen biru merupakan senyawa yang cukup berbahaya bagi makhluk hidup, diantaranya dapat menyebabkan mual, muntah, diare, dan kesulitan bernapas. Senyawa metilen biru mempunyai struktur benzena yang sulit untuk diuraikan, bersifat toksik, karsinogenik dan mutagenik (Alfina *et al.*, 2015).

Metode Penelitian

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah *magnetic stirrer*, oven, *furnace*, XRD Shimadzu 6000, DR-UV Vis (DR 6000), Spektro UV Vis, SEM-EDX Hitachi S-4500. Sedangkan bahan yang digunakan adalah metilen biru solarbio, titanium isopropoksida *Sigma Aldrich*, Ni(NO₃)₂.6H₂O, HNO₃ *pro analysi*, Etanol absolute merck KgaA 64271 Germany.

Ni-TiO₂ dan NiO-TiO₂ disintesis menggunakan metode sol gel. Sebanyak 21,15 mL titanium isopropoksida dicampurkan ke dalam 45 mL etanol. Selanjutnya melarutkan 0,549 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O dalam campuran 75 mL etanol, 4,5 mL HNO₃ p.a dan aquademin 24 mL. Kemudian larutan Ni(NO₃)₂.6H₂O ditambahkan ke dalam larutan titanium isopropoksida secara perlahan sampai diperoleh hasil sol berwarna hijau. Selanjutnya *diaging* selama 48 jam. Hasil *aging* kemudian dioven pada temperatur 100°C selama 6 jam. Hasilnya, dikalsinasi pada temperatur 400°C, 450°C, dan 500°C dengan dialiri gas oksigen terlebih dahulu selama 2 jam dilanjutkan dengan dialiri gas hidrogen pada temperatur kalsinasi 300°C, 350°C, 400°C selama 2 jam (Chen *et al.*, 2009).

Sintesis NiO-TiO₂ langkah-langkahnya sama seperti sintesis Ni-TiO₂, namun berbeda pada saat proses kalsinasi. Kalsinasi dilakukan dengan dialiri gas hidrogen terlebih dahulu dilanjutkan dengan gas oksigen. Kalsinasi dilakukan pada temperatur 300°C, 350°C, 400°C untuk gas alir hidrogen selama 2 jam kemudian dilanjutkan dengan dialiri gas oksigen pada temperatur 400°C, 450°C, dan 500°C.

Uji aktivitas fotokatalis. Digunakan untuk mendegradasi zat warna metilen biru. Ditimbang 0,1 gram sampel material hasil sintesis. Ditambahkan 25 mL larutan metilen biru 5 ppm. Campuran larutan sampel distirrer dan disinari sinar tampak dari lampu xenon 6000K selama 20 menit, setiap 5 menit diambil 5 mL larutan. Selanjutnya, disentrifuge untuk memisahkan larutan dengan padatan kemudian diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Alfina *et al.*, 2015).

Hasil Dan Pembahasan

Sintesis Ni-TiO₂ dan NiO-TiO₂ dilakukan berdasarkan perbedaan temperatur kalsinasi dan proses oksidasi-reduksi pada saat kalsinasi. Sintesis Ni-TiO₂ dan NiO-TiO₂ menggunakan metode sol gel. Dalam metode ini, ada dua larutan yang dibuat yaitu larutan A dan larutan B. Larutan A berisi 21,15 mL titanium isopropoksida yang dilarutkan dalam 45 mL etanol absolut. Sedangkan larutan B terdiri dari 4,5 mL HNO₃ pekat, 75 mL etanol absolut, 0,549 gram (Ni(NO₃)₂.6H₂O), dan 24 mL aquademin yang berwarna hijau setelah distirrer hingga homogen. Warna hijau pada larutan B akibat dari penambahan senyawa (Ni(NO₃)₂.6H₂O). Pencampuran larutan A dengan larutan B dilakukan secara perlahan dan bertahap serta dibarengi dengan pengadukan agar larutan tidak terbentuk gel terlalu cepat dan larutan tercampur secara homogen. Sol yang terbentuk kemudian *diaging* selama 48 jam. Tujuannya agar terbentuk gel. Untuk mendapatkan serbuk yang diinginkan, gel kemudian dioven selama 6 jam pada temperatur 100°C. Serbuk kemudian dikalsinasi menggunakan

furnace dibarengi dengan penambahan gas alir hidrogen-oksigen dengan berbagai variasi temperatur kalsinasi.

Proses kalsinasi dilakukan dengan variasi urutan proses oksidasi-reduksi dan temperatur kalsinasi. Proses pertama yaitu proses oksidasi-reduksi sebanyak 3 sampel. Sampel pertama dikalsinasi pada temperatur 450°C untuk gas alir oksigen dengan kecepatan gas alir 2 mL/detik selama 2 jam, kemudian dilanjutkan dengan gas alir hidrogen selama dua jam pada temperatur 300°C dengan kecepatan gas alir yang sama. Penambahan gas hidrogen ini bertujuan untuk menghilangkan oksida atau pengotor yang terdapat pada sampel sehingga menghasilkan sampel yang diharapkan yaitu Ni-TiO₂. Sampel kedua dan tiga dikalsinasi dengan perlakuan yang sama. Hanya saja temperatur yang digunakan berbeda. Sampel kedua dilakukan pada temperatur 500°C untuk gas alir oksigen dilanjutkan gas alir hidrogen pada temperatur 350°C. Sedangkan untuk sampel tiga, dilakukan pada tempertaur 550°C untuk gas alir oksigen dilanjutkan dengan gas alir hidrogen pada temperatur 400°C.

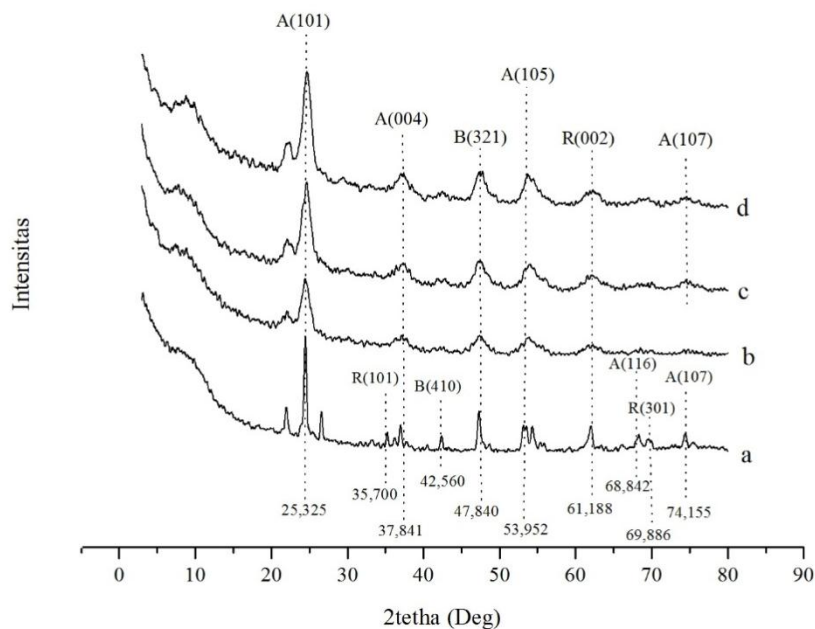
Proses kalsinasi kedua yaitu proses reduksi-oksidasi sebanyak 3 sampel. Sampel dikalsinasi dengan penambahan gas alir hidrogen terlebih dahulu kemudian dilanjutkan dengan gas alir oksigen masing-masing selama 2 jam. Sampel pertama dikalsinasi pada temperatur 300°C dengan kecepatan gas alir hidrogen 2 mL/detik selama 2 jam, kemudian dilanjutkan dengan gas alir oksigen dengan kecepatan alir gas yang sama pada temperatur 450°C selama 2 jam. Sampel dua dan tiga dikalsinasi dengan perlakuan yang sama. Hanya saja temperatur yang digunakan berbeda. Sampel kedua dilakukan pada temperatur 350°C untuk gas alir hidrogen dilanjutkan gas alir oksigen pada temperatur 500°C selama 2 jam. Sedangkan untuk sampel tiga, dilakukan pada tempertaur 400°C untuk gas alir hidrogen dilanjutkan dengan gas alir oksigen pada temperatur 550°C selama 2 jam. Kalsinasi ini bertujuan untuk menghilangkan larutan dan pengotor yang masih tersisa.

Sampel hasil sintesis masing-masing diberi kode A, B, C untuk sampel TiO₂ terdopan Ni dan kode D, E, F untuk TiO₂ terdopan NiO. TiO₂ tanpa dopan memiliki warna putih. Material Ni-TiO₂ berwarna hijau muda sedangkan material NiO-TiO₂ berwarna coklat kehitaman. Warna coklat kehitaman ini menunjukkan bahwa adanya oksida pada Ni yang membentuk material NiO-TiO₂ (Motahari *et al.*, 2014).

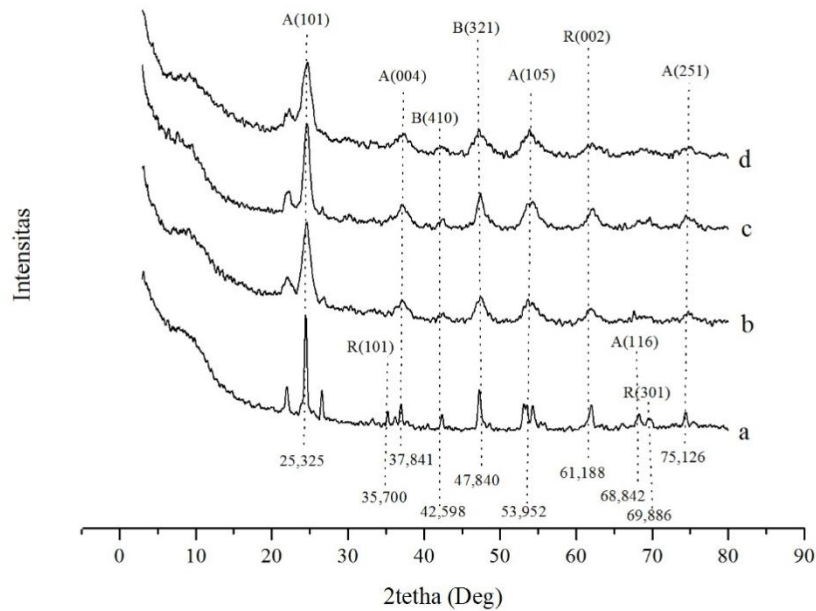
Gambar 1 dan 2 menunjukkan pola XRD TiO₂ tanpa dopan, TiO₂ terdopan Ni dan NiO. Terlihat bahwa TiO₂ tanpa dopan mempunyai fasa kristal yang lebih banyak yang didominasi oleh fase anastas daripada TiO₂ terdopan Ni. Fasa anastas bisa dilihat pada puncak intensitas 25,325; 37, 841; 53,952; 68,842; 74,155 dengan masing-masing pada bidang 101; 004; 105; 116; 107. Fasa rutil tumbuh pada puncak intensitas 37,700 pada bidang 101 dan 61,188 pada

bidang 002. Serta fasa brokit terlihat pada puncak intensitas 42,560 pada bidang 410 dan 47,840 pada bidang 321. TiO_2 terdopan NiO juga didominasi oleh fasa anastas. Fasa anastas bisa dilihat pada puncak intensitas 25,325; 37, 841; 53,952; 68,842; 74,155 dengan masing-masing pada bidang 101; 004; 105; 116; 107. Fasa rutil tumbuh pada puncak intensitas 37,700 pada bidang 101 dan 61,188 pada bidang 002. Serta fasa brokit terlihat pada puncak intensitas 42,560 pada bidang 410 dan 47,840 pada bidang 321. Hal ini sudah sesuai dengan JCPDS Card no 84-1286.

Berdasarkan Gambar 1 dan Gambar 2 terlihat perbedaan intensitas *peak* dengan adanya variasi temperatur kalsinasi. Semakin tinggi temperatur kalsinasi menyebabkan *peak* menjadi lebih runcing. Runcingnya *peak* difraktogram menunjukkan TiO_2 bersifat kristalin. Adanya dopan Ni dan NiO pada TiO_2 menyebabkan pertumbuhan kristal pada TiO_2 menjadi terhambat. Hal ini membuktikan bahwa variasi temperatur kalsinasi dan adanya dopan Ni dan NiO berpengaruh terhadap kristalinitas dan pertumbuhan material (Motahari *et al.*, 2013).



Gambar 2 Difraktogram XRD: a) TiO_2 b) Ni- TiO_2 A (450°C O_2 - 300°C H_2), b) Ni- TiO_2 B (500°C O_2 - 350°C H_2) dan c) Ni- TiO_2 C (550°C O_2 - 400°C H_2)



Gambar 2 Difraktogram XRD: a) TiO_2 b) NiO-TiO_2 D (300°C H_2 - 450°C O_2), b) NiO-TiO_2 E (350°C H_2 - 500°C O_2) dan c) NiO-TiO_2 F (400°C H_2 - 550°C O_2)

Tabel 1 menunjukkan bahwa TiO_2 tanpa dopan Ni dan NiO mempunyai ukuran partikel sebesar 22,4507 nm. Penambahan dopan Ni dan NiO dengan berbagai variasi temperatur kalsinasi menyebabkan ukuran partikel TiO_2 menjadi lebih kecil. Ketika TiO_2 didoping dengan Ni ataupun NiO maka pertumbuhan kristal TiO_2 menjadi terhambat sehingga ukuran kristal menjadi lebih kecil. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Krysya *et al.* (2004) yang menyatakan bahwa ukuran partikel TiO_2 menjadi lebih kecil setelah penambahan dopan.

Nilai energi *gap* semikonduktor yang dihasilkan dapat mempengaruhi kinerja semikonduktor dalam mengeksitasi elektron dari daerah pita valensi menuju pita konduksi kemudian mengalami deeksitasi yang bergantung dari lebar celah pita energi yang dihasilkan oleh semikonduktor. Pada Tabel 2 menunjukkan bahwa TiO_2 tanpa dopan hasil kalsinasi pada temperatur 500°C mempunyai *band gap* sebesar 3,23 eV. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Licciuli (2002) dan Gunlazuardi (2001) yang menyatakan bahwa ukuran *band gap* TiO_2 hasil sintesis sebesar 3,2 eV. Akan tetapi, energi *gap* TiO_2 terlalu besar sehingga aktivitas fotokatalitik kurang efektif. Energi *gap* yang terlalu besar menyebabkan pergerakan elektron sulit dilakukan sehingga kerja elektron terhambat yang menyebabkan aliran elektron terhambat (Langmuir *et al.*, 2004).

Penambahan dopan Ni dan NiO ke dalam struktur ruang TiO_2 menyebabkan penurunan nilai *band gap*. Hal ini didukung oleh penelitian yang dilakukan (Priatmoko *et al.*, 2016)

yang menyatakan bahwa penambahan dopan Ni dan NiO menyebabkan nilai *band gap* TiO₂ menjadi lebih kecil. Hal ini disebabkan adanya Ni atau NiO yang masuk ke dalam struktur TiO₂ sehingga mampu menyebabkan terjadinya eksitasi elektron 3d milik Ni ke pita konduksi TiO₂. Sesuai dengan penelitian Kuo *et al.* (2001) menyatakan bahwa adanya kenaikan serapan di daerah sinar tampak juga disebabkan adanya formasi level energi dopan di celah pita TiO₂. Elektron 3d akan tereksitasi dari level energi dopan ke pita konduksi TiO₂. Akan tetapi energi *gap* yang terlalu kecil juga akan berpengaruh pada kinerja fotokatalis. Energi *gap* yang terlalu kecil akan menyebabkan loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi sehingga elektron kurang bebas (Afrozi, 2010).

Tabel 1 Ukuran partikel TiO₂ tanpa dopan dan TiO₂ terdopan Ni dan NiO

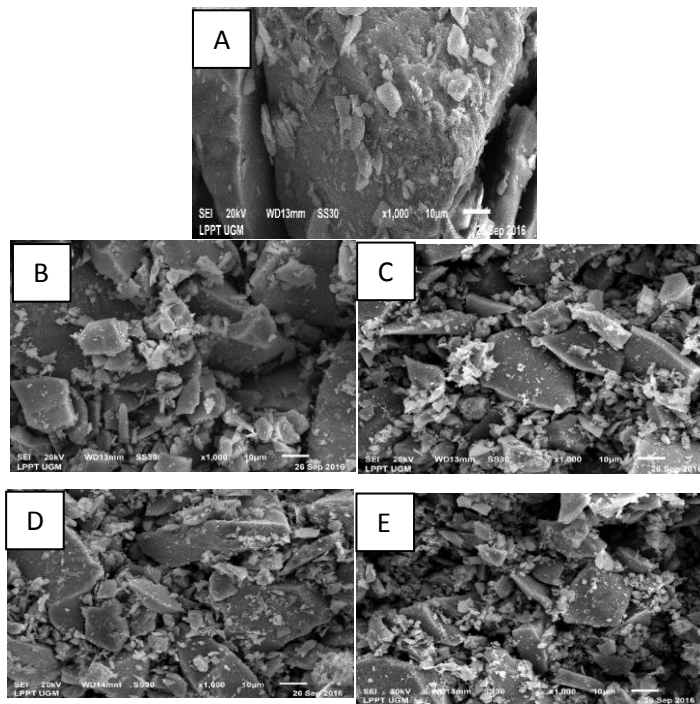
Sampel	Kode	Ukuran partikel (nm)
TiO ₂	Tanpa dopan	22,4507
Ni-TiO ₂	A	11,2453
Ni-TiO ₂	B	7,4437
Ni-TiO ₂	C	9,2068
NiO-TiO ₂	D	8,5851
NiO-TiO ₂	E	8,5345
NiO-TiO ₂	F	10,2259

Tabel 2 Nilai λ dan *Band Gap* TiO₂, Ni-TiO₂, dan NiO-TiO₂

Temperatur kalsinasi				
Sampel	O ₂	H ₂	λ (nm)	<i>Band Gap</i> (eV)
TiO ₂			383,79	3,23
Ni-TiO ₂ A	450°C	300°C	413,53	3,00
Ni-TiO ₂ B	500°C	350°C	463,33	2,68
Ni-TiO ₂ C	550°C	400°C	438,39	2,83
Sampel	H ₂	O ₂	λ (nm)	<i>Band Gap</i> (eV)
NiO-TiO ₂ D	300°C	450°C	393,18	3,15
NiO-TiO ₂ E	350°C	500°C	438,62	2,83
NiO-TiO ₂ F	400°C	550°C	441,14	2,81

Gambar 3 merupakan bentuk tofografi hasil SEM-EDX. Gambar 3 menunjukkan bahwa TiO₂ tanpa dopan memiliki bentuk tofografi berupa permukaan yang kasar dan besar seperti bongkahan batu. Berbeda dengan TiO₂ yang didopan dengan Ni dan NiO, struktur tofografinya lebih kecil dan lebih halus dibandingkan dengan TiO₂ tanpa dopan. Hal ini dikarenakan ada penambahan Ni maupun NiO pada saat sintesis. Ion dopan terdistribusi di permukaan TiO₂ secara merata dan homogen dengan ukuran yang berbeda. Hasil ini sudah

sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Rielda *et al.* (2010) yang menyatakan bahwa penambahan dopan terhadap TiO₂ menyebabkan struktur morfologi TiO₂ menjadi lebih kecil dan halus serta penyebarannya lebih teratur.



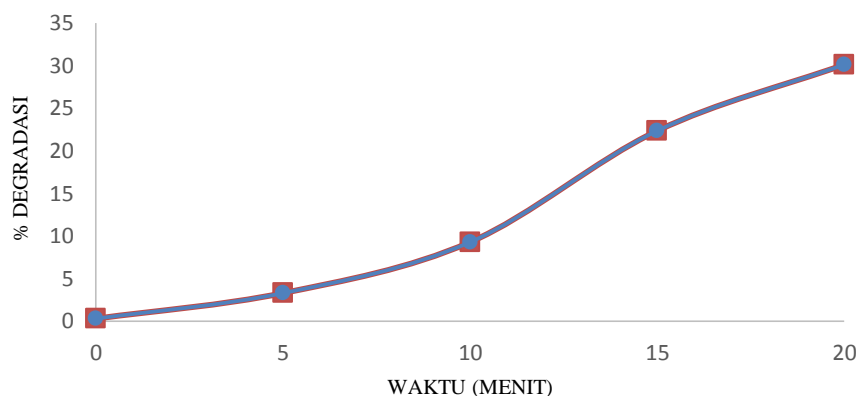
Gambar 3 Hasil analisis SEM a) TiO₂, b) Ni-TiO₂ B (500°C O₂-350°C H₂), c) Ni-TiO₂ C (550°C O₂-400°C H₂), d) NiO-TiO₂ E (350°C H₂-500°C O₂), dan e) NiO-TiO₂ F (400°C H₂-550°C O₂) dengan perbesaran 1000x

Analisis EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) digunakan untuk mengetahui seberapa banyak Ni dan NiO yang masuk ke dalam pori-pori TiO₂. Berdasarkan hasil analisis EDX pada material Ni-TiO₂ B, Ni yang masuk ke dalam pori-pori TiO₂ sebanyak 1,39% dari 2,5% saat sintesis awal. Material Ni-TiO₂ C, Ni yang masuk ke dalam pori-pori TiO₂ sebanyak 1,52%. Hasil analisis EDX material NiO-TiO₂ E menunjukkan NiO yang masuk ke dalam pori-pori TiO₂ sebesar 1,34%, sedangkan pada material NiO-TiO₂ F NiO yang masuk ke dalam pori-pori TiO₂ sebesar 1,31%. Berkurangnya presentase Ni atau NiO yang masuk ke dalam pori-pori TiO₂ kemungkinan disebabkan karena proses oksidasi reduksi pada saat kalsinasi. Penambahan gas alir oksigen dan hidrogen pada saat proses kalsinasi memungkinkan material Ni atau NiO ikut terbawa gas tersebut.

Uji aktivitas fotokatalik material TiO₂ tanpa dopan, Ni-TiO₂ terdopan Ni, dan TiO₂ terdopan NiO dilakukan dengan mengaplikasikannya untuk degradasi zat warna metilen biru. Material yang digunakan untuk mendegradasi zat warna metilen biru masing-masing sebanyak 0,1 gr dan zat warna metilen biru sebanyak 25 mL dengan konsentrasi 5 ppm.

Sebelum pengukuran absorbansi, dilakukan sentrifuge selama 7 menit dengan tujuan memisahkan larutan dengan padatan. Pengujian dilakukan setiap 5 menit sekali sebanyak 5 kali menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 663 nm. Panjang gelombang 663 nm merupakan panjang gelombang optimum zat warna metilen biru hasil pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang 700-500 nm.

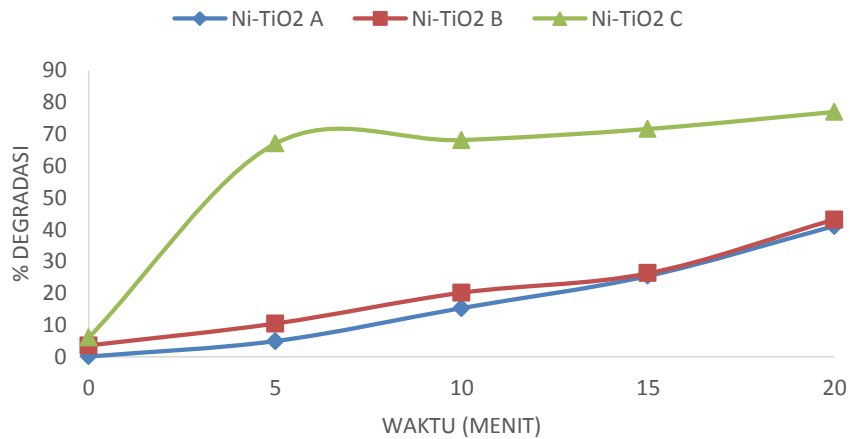
Zat warna metilen biru mengalami penurunan konsentrasi yang ditandai dengan menurunnya absorbansi setelah ditambahkan material TiO₂ tanpa dopan, TiO₂ terdopan Ni, dan TiO₂ terdopan NiO. Hasil pengukuran dapat dilihat pada Gambar 4 untuk *treatment* menggunakan TiO₂, Gambar 5 untuk *treatment* menggunakan Ni-TiO₂ dengan berbagai variasi temperatur kalsinasi, dan Gambar 6 untuk *treatment* menggunakan NiO-TiO₂ dengan berbagai variasi temperatur kalsinasi.



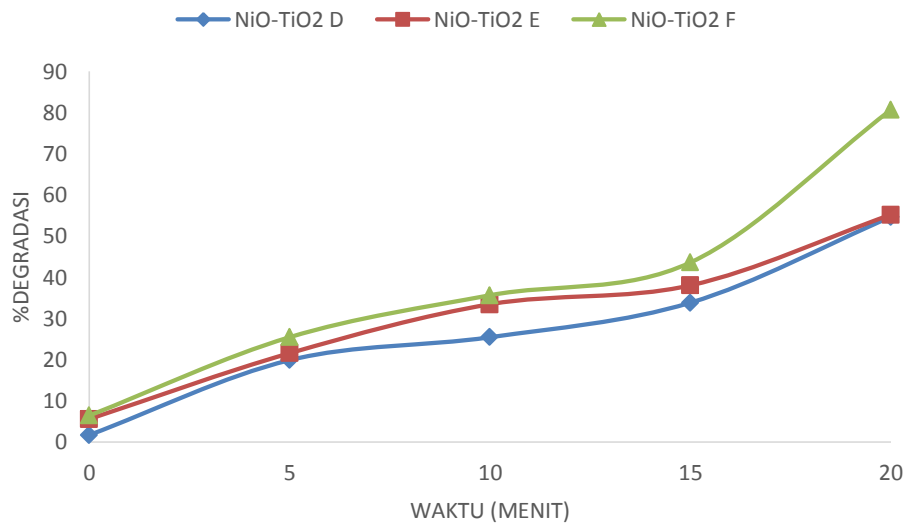
Gambar 4 Degradasi metilen biru dengan perlakuan material TiO₂ tanpa dopan

Gambar 4 menunjukkan bahwa terjadi penurunan konsentrasi metilen biru dengan perlakuan menggunakan material TiO₂ tanpa dopan. Pada menit ke 0 sebelum dilakukan penyinaran sinar tampak terjadi penurunan konsentrasi zat warna metilen biru sebanyak 0,28%. Hal ini menandakan bahwa TiO₂ mempunyai kemampuan mengabsorpsi metilen biru walau tanpa cahaya. Semakin lama penyinaran yang dilakukan mengakibatkan penurunan konsentrasi semakin banyak. Pada penelitian ini terlihat pada menit ke 20 penyinaran, terjadi penurunan konsentrasi zat warna metilen biru sebanyak 30%. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Alfina *et al.* (2015) yang menjelaskan lama penyinaran berpengaruh terhadap degradasi metilen biru.

Gambar 5 dan Gambar 6 merupakan grafik penurunan konsentrasi zat warna metilen biru dengan perlakuan menggunakan TiO₂ terdopan Ni dan NiO dengan berbagai temperatur kalsinasi.



Gambar 5 Degradasi metilen biru dengan perlakuan TiO₂ terdopan Ni



Gambar 6 Degradasi metilen biru dengan perlakuan TiO₂ terdopan NiO

Gambar 5 dan Gambar 6 menunjukkan bahwa terjadi penurunan konsentrasi zat warna metilen biru dengan perlakuan TiO₂ terdopan NiO dengan berbagai variasi temperatur kalsinasi. Adanya dopan NiO pada TiO₂ menyebabkan lebar *band gap* TiO₂ semakin kecil. *Band gap* yang lebih kecil menyebabkan aktivitas fotokatalis semakin meningkat dan memudahkan fotokatalis menyerap foton. Sedangkan temperatur kalsinasi berpengaruh terhadap ukuran partikel dan pertumbuhan kisi kristal. Semakin tinggi temperatur kalsinasi menyebabkan ukuran partikel semakin kecil dan intensitas *peak* semakin runcing. Material yang berukuran lebih kecil menyebabkan por-pori partikel semakin besar sehingga penyerapan terhadap sinar lebih maksimal. Sementara itu, fasa anatas lebih meningkat dengan adanya temperatur kalsinasi. Fasa anatas memiliki keunggulan dari segi aktivitas fotokatalitik (Kuo *et al.*, 2001).

Degradasi metilen biru dengan perlakuan material Ni-TiO₂ A berturut-turut dari menit 0 sampai menit 20 yaitu 0,1%; 4,95%; 15,32%; 25,40%; 41,11%. Kemudian, degradasi metilen biru dengan perlakuan material Ni-TiO₂ B berturut-turut dari menit 0 sampai menit 20 yaitu 3,60%; 10,47%; 20,15%; 26,24%; 43,15%. Sementara itu, perlakuan dengan material Ni-TiO₂ C terjadi degradasi metilen biru dari menit 0 sampai menit 20 sebanyak 6,10%; 66,95%; 68,10%; 71,57%; 76,93%. Pada menit ke 0, penurunan konsentrasi metilen biru tertinggi terjadi pada perlakuan TiO₂ terdopan Ni dengan variasi temperatur kalsinasi 550°C-400°C (gas alir oksigen-hidrogen) yaitu sebanyak 6,10%. Kemudian sampel Ni-TiO₂ B sebanyak 3,60% dan sampel Ni-TiO₂ C sebanyak 6,10%.

Degradasi metilen biru dengan perlakuan material NiO-TiO₂ D berturut-turut dari menit 0 sampai menit 20 yaitu 1,66%; 19,84%; 25,40%; 33,80%; 54,62%. Kemudian degradasi metilen biru dengan perlakuan material NiO-TiO₂ E berturut-turut dari menit 0 sampai menit 20 yaitu 5,54%; 21,53%; 33,42%; 38%; 55,16%. Sementara itu, perlakuan dengan material NiO-TiO₂ F terjadi degradasi metilen biru dari menit 0 sampai menit 20 sebanyak 6,39%; 25,42%; 35,61%; 43,56%; 80,63%. Degradasi metilen biru semakin meningkat dengan adanya penyinaran sinar tampak. Semakin lama penyinaran semakin tinggi degradasi metilen biru yang terjadi.

Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian, dapat disimpulkan bahwa ukuran partikel dan ukuran *band gap* TiO₂ menjadi lebih kecil akibat adanya pemanasan dengan berbagai variasi temperatur kalsinasi dan adanya dopan Ni dan NiO yang masuk ke dalam struktur TiO₂. Baik ukuran partikel maupun ukuran *band gap*, penurunan ukuran tidak berbanding lurus dengan semakin meningkatnya temperatur kalsinasi. Ukuran partikel terkecil Ni-TiO₂ dan NiO-TiO₂ secara berturut-turut yaitu 7,44 nm dan 8,53 nm. Ukuran *band gap* terkecil Ni-TiO₂ dan NiO-TiO₂ yaitu 2,68 eV dan 2,81 eV. Adanya dopan Ni dan NiO pada katalis TiO₂ dapat mempercepat aktivitas fotokatalitik. Hal ini karena penambahan dopan Ni dan NiO terhadap TiO₂ menyebabkan ukuran partikel TiO₂ menjadi lebih kecil, kristalinitas meningkat, dan ukuran *band gap* menjadi lebih kecil sehingga aktivitas fotokatalitik TiO₂ semakin meningkat. Semakin meningkatnya aktivitas fotokatalitik TiO₂ menyebabkan degradasi metilen biru menjadi lebih besar. Degradasi metilen biru terbesar pada TiO₂ terdopan Ni sebesar 76,93%, sedangkan degradasi metilen biru terbesar pada TiO₂ terdopan NiO sebesar 80,63%.

Daftar Pustaka

- Afrozi, A S. 2010. Sintesis dan Karakterisasi Katalis Nanokomposit Berbasis Titania untuk Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air. *Tesis*. Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.
- Alfina, Bulan Tahta. 2015. *Sintesis TiO₂-N/Zeolit untuk Degradasi Methylene Biru*. *Kimia Studen Journal.*, Vol 1, N0 1, pp. 599-605.
- Chen, J., Yao, N., Wang, R., Zhang, J. 2009. Hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline over Ni/TiO₂ catalysts prepared by sol-gel method. *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 164–172. Tianjin University, Tianjin 300072, China.
- Gunlazuardi J dan Tjahjanto R.T. 2001. Preparasi Lapisan Tipis TiO₂ sebagai Fotokatalisis: Keterkaitan antara Ketebalan dan Aktivitas Fotokatalisis. *Jurnal Penelitian Universitas Indonesia.*, Volume 5, 81-91.
- Hoffmann. M.R., S.T. Martin, W. Choi, and D.W. Bahnemann. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*. Vol 95, No. 1. California: American Chemical society.
- Krysa, Keppert, Jirkovsky, Stengl dan Subrt. 2004. *The Effect of Thermal Treatment on The Properties of TiO₂ Photocatalyst*. *Materials Chemistry and Physics*. (86): 333-339.
- Kuo W.S and P.H. Ho. 2001. *Solar Photocatalytic Decolorization of Metilen biru in Water*. *J. Chemosphere*, 45:77-83.
- Langmuir, Nagaveni, Hedge. 2004. *Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO₂ with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity*. *American Chemical Society* 20, 2900-2907.
- Lestari, Mastuti Widi. 2013. Sintesis dan Karakterisasi Nanokatalis CuO/TiO₂ yang Diaplikasikan pada Proses Degradasi Limbah Fenol. *Indo. J. Chem* 2.
- Licciulli A., Lisi D. 2002. *Self-Cleaning Glass*. Universita Degli Studio Di Lecce.
- Motahari, F., Mozdianfard, Faezah. 2014. *NiO Nanostructural: Synthesis, Characterization and Photocatalyst Application in Die Pollution Waswater Treatment*. Article RSC Advances.
- Patsoura, A., Kondarides, D.I., and Verykios, X.E. 2006. Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/TiO₂ suspensions with simultaneous degradation of azo-dyes. *Applied Catalysis B: Environmenta*, 64 (3-4), 171-179.
- Priatmoko, S., Triyono., kartini, I., Roto. 2016. Preparation Characterization and Activity of Ni and N co-doped TiO₂ Photocatalyst in Degradation Methylene Blue. *Asian Journal of Chemistry*; Vol. 28, No. 8 (20016), 1697-1702.
- Radecka M., Rekas M, Trenczek-Zajac A, Zakrzewsk K. 2008. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. *J. Power Sources.*, Volume 181, 46-55.
- Rilda, Y., S. Arief, A. Dharma, & A. Alif. 2010. Modifikasi dan Karakterisasi Titania (M-TiO₂) Dengan Doping Ion Logam Transisi Feni dan Cuni. *Jurnal Natur Indonesia*. 12(2): 178-185.
- Rilda, Yetria., A Dharma, S Arief, A Alief, B Shaleh. 2010. Efek Doping Ni (II) pada Aktivitas Fotokatalitik dari TiO₂ untuk Inhibisi Bakteri Patogenik. *Makara. Sains.*, Volume 14, no 1, 7-14.
- Takashi, H., Y sunagawa, S Myagmarjav, K Yamamoto, N sato, & a Muramatsu., 2003. *Reductive Deposition of Ni-Zn Nanopartikel selectively on TiO₂ FineParticles in the Liquid Phase*. *Materials Transactions*, Vol. 44, No. 11.

