

Sintesis dan Karakterisasi TiO₂/Cu dengan Menggunakan Cu(NO₃)₂ sebagai Prekursor

M Ichlas Syawal, Okta Suryani*

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang

Jln. Prof. Dr. Hamka, Air Tawar, Padang, Indonesia

*okta.suryani.os@fmipa.unp.ac.id

Abstract — TiO₂ widely used as photocatalyst in photo-induced photochemical water splitting system. However the absorption of TiO₂ is limited in ultra violet (UV) region due to its wide band gap. In this research, TiO₂ has been doped with Cu metal to reduce the band gap. XRD characterization to determine the structure and size of the particles. TiO₂ has an anatase crystal structure with an average particle size of 19.24 nm. TiO₂ has an energy band gap of 3.25 eV. Then doping with Cu metal causes the band gap to decrease to 2.79 eV. Metal doping has been proven to reduce the band gap energy of the TiO₂ and increased its light absorption.

Keywords — HPT, Cu, photocatalyst, band gap, absorbansi.

I. PENDAHULUAN

Produksi gas hidrogen dari pemisahan/pemecahan molekul air di bawah penyinaran matahari merupakan salah satu metode yang paling berkembang saat ini, dikarenakan merupakan proses yang ramah lingkungan dengan memanfaatkan sumber daya melimpah seperti air dan energi matahari [1].

Pada tahun 1995 J. Bard membuat sistem yang efisien untuk memecah air menjadi H₂ dan O₂ dengan bantuan cahaya, yang disebut sel fotokimia pemecah air (*photochemical water splitting*) [2]. Salah satu komponen terpenting dalam sistem tersebut adalah semikonduktor. TiO₂ telah terbukti menjadi salah satu fotokatalis semikonduktor yang paling menjanjikan karena sifatnya yang sangat baik, ketersediaan yang luas, non-toksikitas, biaya rendah, stabilitas jangka panjang, serta sifat daya oksidasi dan reduksi yang kuat [3].

Penggunaan TiO₂ dalam sistem sel fotokimia *water splitting* masih perlu dikembangkan. TiO₂ dengan celahnya yang lebar (3,2 eV) biasanya hanya menangkap 5% cahaya matahari, dan merupakan kelemahannya yang signifikan. Variasi morfologi dan modifikasi doping dapat digunakan untuk meningkatkan kapasitas penyerapan cahaya pada TiO₂. Untuk menutup kelemahan TiO₂ tadi, banyak penelitian telah dilakukan untuk meningkatkan spektrum kerja fotokatalis TiO₂ [4].

Penambahan dopan pada fotokatalis dasar TiO₂ menyebabkan penurunan energi celah pita. Menurut Kerkez dkk. Pada penelitian yang sudah dilakukannya, ukuran celah pita terendah diperoleh pada Titania yang di doping logam Cu. Di antara semua katalis, sampel Cu/TiO₂ menunjukkan aktivitas foto katalitik tertinggi di bawah cahaya visible karena energi celah pita menjadi rendah [5].

Penelitian tentang sintesis fotokatalis semikonduktor TiO₂ yang dimodifikasi strukturnya dan didoping dengan logam Cu menggunakan prekursor Cu(NO₃)₂ dan asam askorbat sebagai reduktor belum pernah dilakukan sebelumnya. Berdasarkan hal tersebut, tujuan dari penelitian ini adalah untuk mensintesis fotokatalis semikonduktor TiO₂ yang dioping dengan logam Cu menggunakan prekursor Cu(NO₃)₂ dan asam askorbat sebagai reduktor, serta untuk mengetahui sifat atau karakterisasi dari fotokatalis tersebut.

II. METODA PENELITIAN

A. Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain : gelas kimia, pipet takar, cawan penguap, batang pengaduk, pipet tetes, kertas saring, corong, erlemeyer, oven, *magneic stirrer*, *stirrer bar*, *Diffuse Reflectance UV-Vis* (UV-DRS), *X-Ray Diffraction* (XRD), dan *X-ray fluorescence* (XRF).

B. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain : Aquades, Titanium (IV) isopropoxide / TTIP (C₁₂H₂₈O₄Ti), tembaga nitrat (Cu(NO₃)₂•3H₂O), amoniak (NH₃), methanol (CH₃OH), asam askorbat (C₆H₈O₆).

C. Prosedur Kerja

1. Sintesis TiO₂

TiO₂ disiapkan dengan menggunakan metode yang sama dengan yang telah dilaporkan sebelumnya oleh (Suryani dkk., 2019) pada penelitian yang telah dilakukannya. Prosedurnya dijelaskan sebagai berikut : 10 mL titanium isopropoksida (TTIP) ditambahkan tetes demi tetes ke dalam 100 mL larutan amonia 10% pada suhu kamar tanpa diaduk. Endapan putih terbentuk

ketika tetesan TTIP bereaksi dengan larutan amonia. Setelah 30 menit, endapan disaring dan dicuci beberapa kali dengan aquades dan sampel dibiarkan kering di atas kertas saring selama 24 jam. Sampel dikalsinasi pada suhu 500°C selama 4 jam di dalam furnace. Kemudian sampel dikarakterisasi dengan menggunakan UV-DRS, dan juga XRD.

2. Sintesis TiO₂/Cu

Pada penelitian ini, TiO₂/Cu disintesis dengan dua metode, perbedaan metodenya adalah hanya pada penambahan asam askorbat. Metodenya adalah sebagai berikut. Padatan TiO₂ yang telah disintesis ditimbang sebanyak 500 mg, kemudian ditambahkan ke larutan Cu(NO₃)₂•3H₂O dengan konsentrasi 0,1 M (0,125 mL) dan metanol (12,5 mL). Selanjutnya, dilakukan penambahan asam askorbat sebanyak 1,84 gram yang dilarutkan pada 10 ml aquades. Selanjutnya larutan diaduk dengan *magnetic stirrer*, sambil disinari dengan lampu UV (λ = 365 nm) 6 W selama 60 menit, dan didapatkan padatan kecoklatan. Padatan tersebut dikumpulkan dengan penyaringan dan dikeringkan di bawah desikator. Sampel dikarakterisasi dengan menggunakan instrument XRF dan UV-DRS.

D. Teknik analisis data

1. XRD

Perhitungan pelebaran garis sinar-x digunakan untuk menentukan ukuran kristal suatu material menggunakan rumus Scherer yaitu :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

Keterangan:

D = ukuran kristal

K = faktor bentuk

λ = panjang gelombang radiasi

θ = sudut refleksi

β = integrasi luas puncak refleksi

2. UV-DRS

Untuk menentukan energi celah pita menggunakan rumus berikut :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \tag{2}$$

Keterangan:

E_g = energi celah pita

h = konstanta plank (6,626x10⁻³⁴ J.s)

c = 3x10⁸ m/s

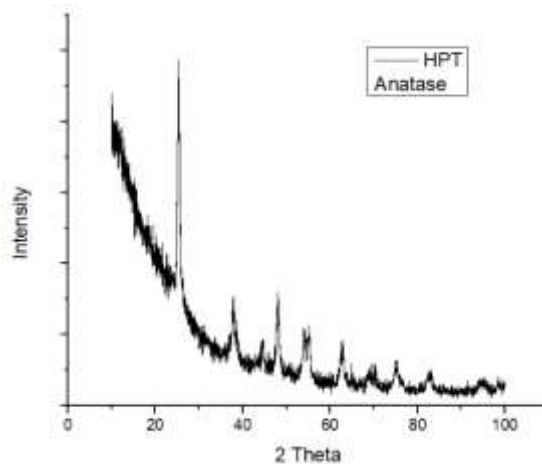
λ = panjang gelombang

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Sintesis TiO₂

1. Karakterisasi dengan X-Ray Diffraction

Karakterisasi XRD dilakukan untuk melihat dan mempelajari bentuk dari struktur kristal pada TiO₂ yang telah disintesis, selain itu karakterisasi XRD juga untuk menentukan ukuran partikel kristal dari TiO₂



Gambar 1. Pola difraksi sinar-x TiO₂

Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-X TiO₂ yang telah disintesis. Puncak-puncak tersebut menunjukkan puncak kristalin yang terbentuk yang mengindikasikan bahwa TiO₂ yang disintesis memiliki fase *anatase*.

Puncak-puncak yang terbentuk berada pada posisi 25,28°; 37,83°; 44,58°; 48,07°; 54,02°; 55,14°; 62,91°; 68,85°; 70,03°; 75,20°; dan 83,00°. Pada penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Suryani dkk [6]. Pada penelitiannya, TiO₂ yang disintesis memiliki puncak yang hampir sama, yaitu pada tabel berikut.

TABEL I
PUNCAK DIFRAKSI SINAR-X HIERARCHICAL POROUS TiO₂ (HPT)

No.	Position [° 2 Theta]	Height [cts]
1.	25,2803	295,98
2.	37,8357	69,51
3.	44,5889	31,38
4.	48,0738	100,14
5.	54,0211	56,05
6.	55,1414	56,05
7.	62,9167	40,84
8.	68,8529	14,58
9.	70,0340	19,84
10.	75,2043	31,36
11.	83,0042	18,62

Analisis XRD juga digunakan untuk menentukan ukuran partikel dari fotokatalis TiO₂. Hasil perhitungan ukuran partikel seperti yang terlihat pada tabel berikut ini.

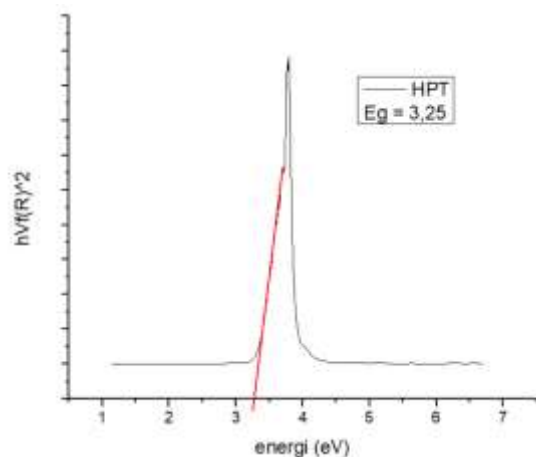
TABEL II
UKURAN PARTIKEL FOTOKATALIS HIERARCHCAL POROUS TiO₂ (HPT)

No.	Position [°2 Theta]	Ukuran Partikel (nm)
1.	25,2803	19,89
2.	37,8357	20,51
3.	44,5889	27,96
4.	48,0738	34,00
5.	54,0211	17,42
6.	55,1414	14,59
7.	62,9167	11,37
8.	68,8529	15,68
9.	70,0340	18,95
10.	75,2043	13,99
11.	83,0042	17,27

Tabel II menunjukkan rentang ukuran partikel TiO₂ berkisar antara 11 nm sampai dengan 34 nm. Rata-rata ukuran partikel TiO₂ yang telah disintesis ini adalah sebesar 19,24 nm. Berdasarkan literatur, ukuran partikel TiO₂ komersial adalah berkisar antara 5-20 nm.

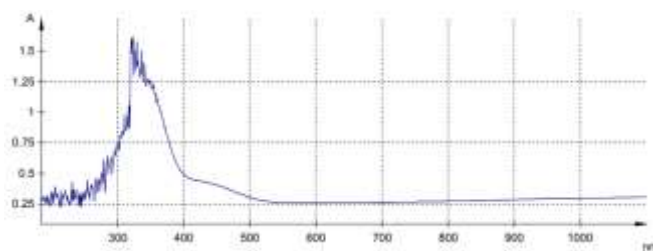
2. Hasil uji UV-DRS

Hasil karakterisasi UV-DRS (*UV-Diffuse Reflectance*) untuk mendapatkan informasi berupa lebar celah pita (*band gap*). *Band gap* didapatkan dengan mengubah %R ke faktor *Kubelka-Munk* (F(R)) berdasarkan rumus yang telah dijelaskan sebelumnya. Hasil perhitungan *band gap* dari TiO₂ yang telah disintesis ditampilkan pada grafik berikut ini.



Gambar 2. Band gap energi Hierarchical Porous TiO₂ (HPT)

Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa *band gap* energi dari TiO₂ yang disintesis sebesar 3,25 eV. Berdasarkan literatur, *band gap* energi dari TiO₂ adalah berkisar antara 3,0 - 3,2 eV. Absorbansi atau serapan cahaya dari sampel TiO₂ yang telah disintesis dapat dilihat pada gambar berikut ini.



Gambar 3. Absorbansi Hierarchical Porous TiO₂ (HPT)

Gambar 3 menunjukkan serapan atau absorbansi tertinggi dari TiO₂ yang telah disintesis berada pada panjang gelombang sekitar 330 nm (daerah sinar UV).

B. Sintesis (TiO₂/Cu)

1. Karakterisasi dengan XRF

Pada penentuan komposisi kimia TiO₂/Cu dilakukan dengan menggunakan *X-ray fluorescence* (XRF). Pengujian ini dilakukan untuk melihat persentase logam Cu yang berhasil masuk atau terdoping ke TiO₂ yang telah disintesis. Komposisi kimia TiO₂ yang sudah didoping dengan logam Cu dapat dilihat pada tabel berikut ini.

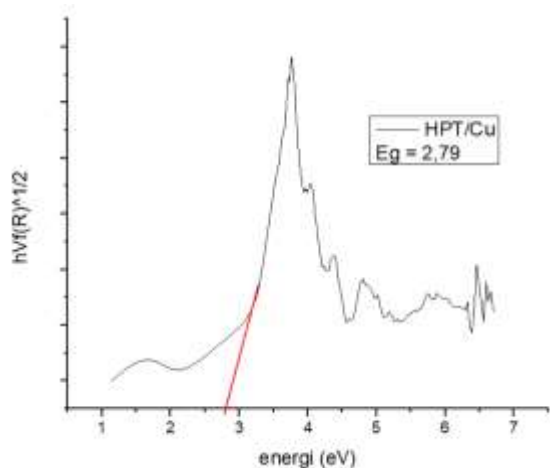
TABEL III
HASIL UJI XRF HIERARCHCAL POROUS TiO₂ (HPT)

No.	Komposisi	Persentase
1.	TiO ₂	96,949 %
2.	Cu	3,567 %

Pada penelitian ini menggunakan asam askorbat untuk membantu proses doping logam Cu pada TiO₂. Asam askorbat tersebut digunakan untuk mereduksi ion Cu²⁺ pada larutan Cu(NO₃)₂.

2. Hasil Uji UV-DRS

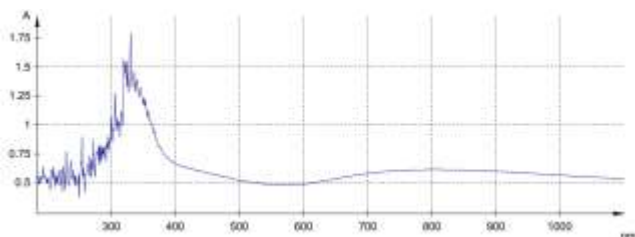
Hasil karakterisasi UV-DRS (*UV-Diffuse Reflectance*) untuk mendapatkan informasi berupa lebar celah pita (*band gap*). Pada TiO₂/Cu ini diharapkan *band gap*-nya menurun atau lebih kecil dibandingkan TiO₂ yang belum didoping. Karena doping logam bertujuan untuk memperkecil *band gap* suatu fotokatalis semikonduktor. Hasil perhitungan dari *band gap* energi dengan komposisi logam Cu yang sebesar 3,5 % dapat dilihat pada gambar berikut ini.



Gambar 4. Band gap energi Hierarchical Porous TiO₂/Cu (HPT/Cu-3%)

Gambar 4 menunjukkan bahwa *band gap* TiO₂/Cu adalah sebesar 2,79 eV. Ini menunjukkan *band gap* energi yang lebih kecil daripada TiO₂ yang belum didoping.

Selain untuk mendapatkan informasi berupa celah pita atau *band gap* dari sampel, karakterisasi dengan UV-DRS juga dapat memberikan informasi serapan cahaya atau absorbansi dari sampel. Absorbansi dari TiO₂/Cu adalah sebagai berikut.

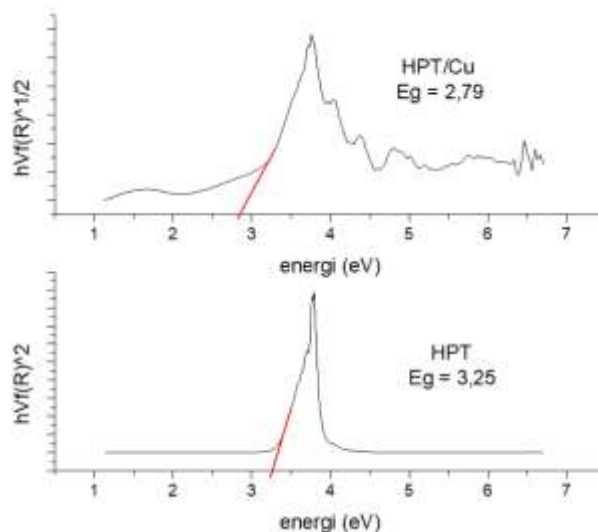


Gambar 5. Absorbansi Hierarchical Porous TiO₂/Cu (HPT/Cu-3%)

Gambar tersebut menunjukkan absorbansi atau serapan tertinggi dari TiO₂/Cu berada pada Panjang gelombang sekitar 330 nm (daerah sinar UV).

1. Perbandingan TiO₂ & TiO₂/Cu Band Gap Energi

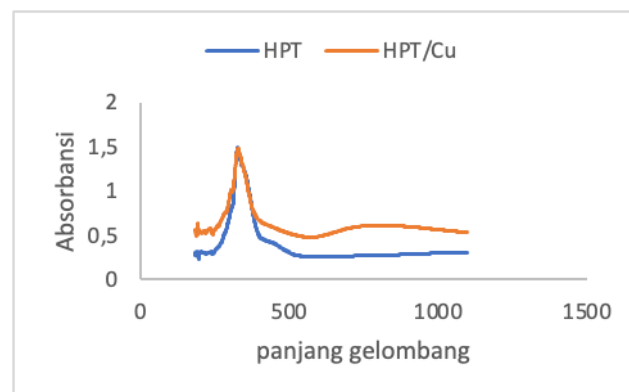
Pada gambar terlihat perbedaan band gap dari TiO₂ dan TiO₂/Cu. TiO₂ memiliki band gap = 3,25 eV, sedangkan TiO₂/Cu = 2,79 eV. Doping logam ini terbukti dapat menurunkan band gap energi dari TiO₂.



Gambar 6. Perbandingan band gap energi

2. Absorbansi atau serapan

TiO₂ dan TiO₂/Cu dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 7. Perbandingan absorbansi

Gambar 7 menunjukkan absorbansi atau serapan cahaya tertinggi dari TiO₂ dan TiO₂/Cu berada pada panjang gelombang sekitar 300 nm, yang mana masih berada di area sinar UV. Namun terlihat perbedaan pada serapannya. Absorbansi dari TiO₂/Cu lebih tinggi daripada TiO₂. Artinya TiO₂/Cu mampu menyerap lebih banyak cahaya daripada TiO₂ yang tidak didoping.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah didapatkan, dapat disimpulkan bahwa TiO₂/Cu telah berhasil disintesis yaitu dengan penambahan asam askorbat untuk mereduksi ion Cu²⁺ dari Cu(NO₃)₂ sebagai prekursor.

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa TiO₂/Cu memiliki struktur kristal anatase dengan *band gap* energi sebesar 2,79 eV, lebih kecil daripada TiO₂ yang tidak dioping yaitu sebesar 3,25 eV. Serapan TiO₂ berada pada Panjang gelombang

sekitar 330 nm, namun TiO₂/Cu mampu menyerap lebih banyak cahaya daripada TiO₂ yang tidak didoping.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Laboratorium Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang, beserta jajarannya, yang telah memberi izin penulis untuk dapat menyelesaikan penelitian ini.

REFERENSI

- [1] G. Pahrudin, S. Fadillah, and N. F. Mutmainah, "Analisis Permintaan dan Penyediaan Energi Fosil dari berbagai Subsektor di Indonesia pada Masa Mendatang," *J. Eng. Environmental Energy Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 29–38, 2022, doi: 10.31599/joes.v1i1.977.
- [2] A. J. Bard and M. A. Fox, "Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen," *Acc. Chem. Res.*, vol. 28, no. 3, pp. 141–145, 1995, doi: 10.1021/ar00051a007.
- [3] W. Wang, Y. Liu, J. Qu, Y. Chen, M. O. Tadé, and Z. Shao, "Synthesis of Hierarchical TiO₂-C₃N₄ Hybrid Microspheres with Enhanced Photocatalytic and Photovoltaic Activities by Maximizing the Synergistic Effect," *ChemPhotoChem*, vol. 1, no. 1, pp. 35–45, 2017, doi: 10.1002/cptc.201600021.
- [4] S. Gonuguntla *et al.*, "Regulating surface structures for efficient electron transfer across h-BN/TiO₂/g-C₃N₄ photocatalyst for remarkably enhanced hydrogen evolution," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 9, pp. 12191–12207, 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05848-z.
- [5] Ö. Kerkez-Kuyumcu, E. Kibar, K. Dayioğlu, F. Gedik, A. N. Akin, and S. Özkara Aydınoğlu, "A comparative study for removal of different dyes over M/TiO₂ (M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn and Cr) photocatalysts under visible light irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 311, pp. 176–185, 2015, doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.05.037.
- [6] O. Suryani, Y. Higashino, H. Sato, and Y. Kubo, "Visible-to-near-infrared light-driven photocatalytic hydrogen production using dibenzobodipy and phenothiazine conjugate as organic photosensitizer," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 448–458, 2019, doi: 10.1021/acsaem.8b01474.