

Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis TiO₂/Cu dengan Metode yang Ramah Lingkungan

Zulfiyanti Rahmi, Okta Suryani*

Departemen Kimia, Universitas Negeri Padang
Jl. Prof. Dr. Hamka, Air Tawar Baraat, Padang, Indonesia

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

Abstract — Most of the energy consumed comes from non-renewable fossil fuel resources. Therefore, a renewable and environmentally friendly energy source is needed, namely sunlight. One way to utilize sunlight is to store it into chemical compounds, namely hydrogen. The hydrogen used comes from water through a process of decomposing its molecules called water decomposition. Water decomposition uses sunlight and semiconductor photocatalysts, such as TiO₂. In this study, TiO₂ has been synthesized and doped with Cu metal to reduce the band gap with a simple and environmentally friendly method. XRD characterization to determine the structure and particle size. TiO₂ has an anatase crystal structure with an average particle size of 28.28 nm. TiO₂ has an energy band gap of 3.2 eV. Then doping with Cu metal with varying concentrations of Cu metal soluble (0.1 M and 0.5 M) causes the energy band gap to decrease to 3.17 and 3.07 eV. Metal doping is proven to reduce the band gap energy of TiO₂ photocatalysts. In addition, metal doping also helps widen the light absorption area by TiO₂, but the absorption is still in the UV region.

Keywords — absorbance, band gap, Cu metal, photocatalysts, TiO₂,

I. PENDAHULUAN

Bahan bakar fosil masih menjadi pilihan utama sebagai sumber energi untuk berbagai sektor kehidupan manusia. Energi dengan bahan bakar fosil masih mendominasi sumber energi primer Indonesia hingga tahun 2050 [1]. Penggunaan bahan bakar fosil yang secara terus menerus akan menimbulkan dampak negatif bagi kehidupan, seperti dapat mengakibatkan timbulnya global warming, hujan asam, penipisan ozon dan perubahan iklim, serta krisis energi. Sumber energi terbarukan adalah faktor paling kritis untuk pengembangan energi berkelanjutan untuk masa depan. Oleh karena itu, penggunaan bahan bakar fosil harus diganti menjadi penggunaan sumber energi terbarukan yang ramah lingkungan [2].

Pemanfaatan energi matahari dengan pengonversian menjadi energi kimia adalah pilihan yang menarik. Energi kimia memiliki kelebihan dengan densitas energi yang tinggi dan relatif lebih mudah untuk ditransportasikan. Energi kimia yang telah dijadikan bahan bakar diantaranya seperti hidrogen, metana dan diesel. Diantara sumber energi tersebut hanya hidrogen yang jika dibakar tidak menghasilkan CO₂ dan memiliki densitas energi yang paling besar. Memanen energi matahari untuk memecah molekul air adalah salah satu teknologi yang paling menjanjikan untuk produksi hidrogen karena jalurnya yang bersih, tidak ada produksi produk sampingan yang tidak diinginkan, dan pasokan air yang melimpah [3].

Sistem yang sudah dikembangkan sebagai salah satu solusi alternatif adalah *photochemical water splitting system* dimana

proses fotokatalisis yang berbasis semikonduktor. Di antara berbagai semikonduktor yang telah diselidiki oleh Honda dan Fujishima pada tahun 1972 adalah fotokatalisis titanium dioksida (TiO₂) [4]. TiO₂ telah banyak menarik perhatian peneliti untuk digunakan sebagai semikonduktor dan fotokatalis dan masih dikembangkan hingga saat sekarang. Efisiensi TiO₂ perlu ditingkatkan agar dapat digunakan sebagai fotokatalis untuk produksi hidrogen pada photochemical water splitting system. Daerah serapan cahaya matahari oleh TiO₂ adalah berkisar antara 200-400 nm atau pada daerah UV [5]. Berdasarkan informasi tersebut dapat diketahui bahwa cahaya matahari yang telah dimanfaatkan adalah sekitar 30%, dalam hal ini masih banyak cahaya matahari yang belum digunakan.

Area serapan cahaya matahari oleh TiO₂ perlu ditingkatkan, salah satu kelemahan TiO₂ ialah memiliki celah pita 3.2 eV (relatif tinggi), hal ini menunjukkan bahwa aktivitas fotokatalitiknya yang sangat rendah di bawah cahaya tampak [5]. Beberapa upaya telah dilaporkan untuk meningkatkan sifat fotokatalis TiO₂ yaitu salah satunya dengan mendoping ion logam transisi. Diantara logam transisi, logam Cu dengan biaya relatif lebih rendah dianggap sebagai dopan yang sesuai untuk TiO₂, dopan logam Cu dalam bentuk oksida tembaga (Cu₂O dan CuO) dapat meningkatkan kinerja fotokatalitik karena energi celah pita yang sempit (2,2 dan 1,7 eV), posisi konduksi negatif (1,13 dan 0,22 V) dan koefisien penyerapan cahaya yang tinggi [3].

Sintesis TiO₂/Cu pernah dilakukan oleh Robabeh Bashiri dan tim pada tahun 2015 dengan metode sol-gel yang dikombinasikan dengan metode hidrotermal, metode ini

memerlukan perawatan hidrotermal menggunakan autoklaf dengan suhu perawatan yang membutuhkan waktu hingga 12 jam [3]. Sintesis TiO₂ dengan metode yang sederhana pernah dilakukan oleh Karthik dan tim pada tahun 2019. Beliau melakukan sintesis TiO₂ dengan *self-doping* ion Ti³⁺, dimana proses sintesisnya tidak memerlukan suhu dan tekanan yang tinggi, kecuali pada proses *annealing* atau kalsinasi padatan TiO₂, proses ini diperlukan untuk mengaktifkan kristal TiO₂ pada fasa anatase. Pada penelitian ini dilakukan sintesis TiO₂ dengan metode yang telah dilaporkan oleh Karthik dan tim, namun dopan yang digunakan adalah dopan logam Cu [6].

II. METODE PENELITIAN

A. Alat dan bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain: alat-alat gelas, alat instrumen (XRD X^{pert} Pro Powder, DR-UV-Vis Specord 210 plus dan XRF Epsilon3 PANalytical), *furnace*, *sentrifuge*, *stirrer*, *ultrasonik*, *oven*, dan *desikator*.

B. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan antara lain: Titanium tetraisopropoksida (TTIP), asam asetat glasial (CH₃COOH), etanol (CH₃CH₂OH), aquades, tembaga nitrat trihidrat Cu(NO₃)₂.

C. Sintesis Fotokatalis TiO₂/Cu

Preparasi sampel dimulai dengan mencampurkan TTIP, asam asetat glasial dan etanol dengan perbandingan volume masing 1 : 1 : 8 (50 ml TTIP, 50 ml asam asetat glasial dan 400 ml etanol).

Campuran reaksi yang dihasilkan kemudian diaduk menggunakan *stirrer* selama 1 jam pada suhu ruang. Selanjutnya, secara perlahan ditambahkan aquades sambil disonikasi hingga aquades habis. Setelah 20 menit, larutan disonikasi kembali selama 1 jam. Serbuk dicuci dengan air dan etanol hingga pH netral. Padatan dipisahkan dengan metode setrifuging kemudian dikeringkan pada suhu 100°C, selanjutnya dikalsinasi pada suhu 500°C selama 4 jam [6]. Sampel kemudian dikarakterisasi menggunakan instrumen XRD dan DR-UV-Vis.

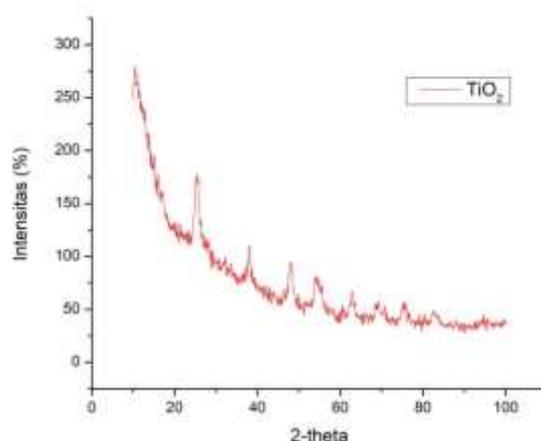
Doping Cu dilakukan menggunakan prosedur yang sama dengan proses sintesis TiO₂ tanpa doping, hanya saja ditambahkan dengan larutan Cu(NO₃)₂ dengan variasi konsentrasi 0,1 M dan 0,5 M, sebanyak 5 ml. Sampel TiO₂/Cu yang didapatkan kemudian dikarakterisasi dengan instrumen XRF, XRD dan DR-UV-Vis.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Sintesis TiO₂

1. Karakterisasi XRD

Karakterisasi XRD (*X-ray Diffraction*) bertujuan untuk menganalisis bentuk dan ukuran kristal dari fotokatalis TiO₂. Data difraktogram XRD fotokatalis TiO₂ yang diperoleh dapat dilihat dari gambar berikut.



Gambar 1. Difraktogram XRD Fotokatalis TiO₂

Gambar 1 menunjukkan pola difraksi XRD dari fotokatalis TiO₂, dimana pola tersebut menunjukkan puncak-puncak yang terdeteksi sebagai TiO₂ dengan 2θ pada 25,21; 37,92; 48,18; 62,97 dan 68,44. Berdasarkan penelitian sebelumnya pola-pola tersebut menunjukkan adanya TiO₂ anatase (101) sebagai fasa utama pada 2θ 25,38, puncak-puncaknya yaitu pada 37,9, 48,1, 54,8, 62,2 dan 74,86 yang mewakili nanokristalin lain dari fase anatase dengan intensitas yang lebih rendah (004), (200), (105), (213), (204), (116), (220) dan 107 [3].

TABEL I
PEAK LIST DIFRAKSI XRD FOTOKATALIS TiO₂

No	Posisi 2θ (°)	d-spacing (Å)	intensitas (%)
1	25,2182	3,53157	100
2	37,9295	2,37221	50,78
3	48,1835	1,88863	54,41
4	62,9729	1,47605	34,44
5	68,4493	1,3707	27,17

Ukuran kristal TiO₂ ditentukan dengan menggunakan persamaan *Scherer*

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

dimana D adalah ukuran kristal. Ukuran kristal yang diperoleh dapat dilihat pada tabel berikut.

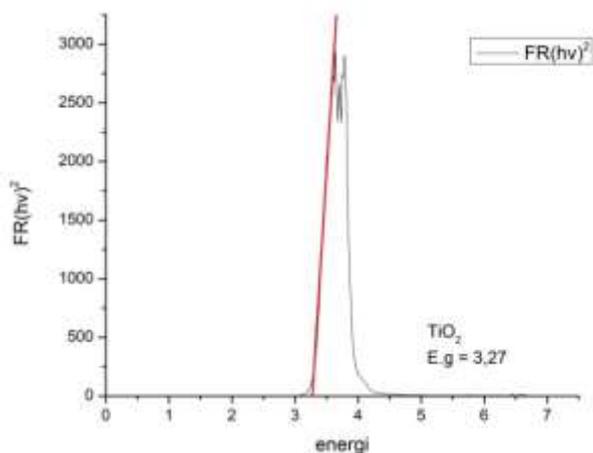
TABEL II
UKURAN KRISTAL TiO₂

No	Posisi 2θ (°)	Ukuran kristal (nm)
1	25,2182	11,86827085
2	37,9295	21,43565015
3	48,1835	17,7625414
4	62,9729	11,88466324
5	68,4493	78,46013519

Ukuran partikel TiO₂ adalah berkisar antara 11 – 78 nm, dengan ukuran rata-rata adalah 28,28 nm.

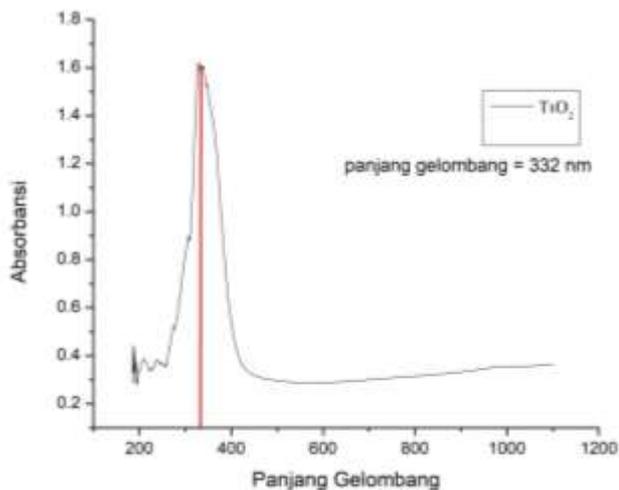
2. Karakterisasi DR-UV-Vis

Karakterisasi DR-UV-Vis (*Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-Vis Spectroscopy*) dilakukan untuk mengetahui *band gap* dan area panjang gelombang serapan cahaya oleh fotokatalis. *Band gap* fotokatalis didapatkan dengan mengubah nilai persen reflectance (%R) ke faktor *Kubelka-Munk* (FR). *Plot Tauc* digunakan untuk menentukan *band gap* dari fotokatalis, hasil perhitungan *band gap* TiO₂ yang telah disintesis ditunjukkan pada gambar berikut.



Gambar 2. Grafik *band gap* TiO₂

Berdasarkan gambar 2 dapat dilihat bahwa *band gap* dari TiO₂ adalah sebesar 3,27 eV. Menurut literatur *band gap* dari TiO₂ adalah berkisar antara 3-3,2 eV [5].



Gambar 3. Grafik serapan cahaya TiO₂

Dari gambar 3 terlihat bahwa serapan atau absorbansi maksimum TiO₂ berada pada panjang gelombang 332 nm, dengan luas area serapan antara 200-400 nm. Berdasarkan literatur daerah serapan cahaya matahari oleh TiO₂ adalah berkisar antara 200-400 nm atau pada daerah UV [5].

B. Sintesis TiO₂/Cu

1. Karakterisasi XRF

TiO₂/Cu yang telah disintesis diuji dengan instrumen XRF yang bertujuan untuk mengetahui kadar komposisi penyusun fotokatalis TiO₂/Cu, terutama untuk mengetahui kadar Cu yang terdoping pada TiO₂. Tabel 2 menunjukkan kadar TiO₂ dan Cu (0,1 M dan 0,5 M).

TABEL III
UKURAN KRISTAL TiO₂

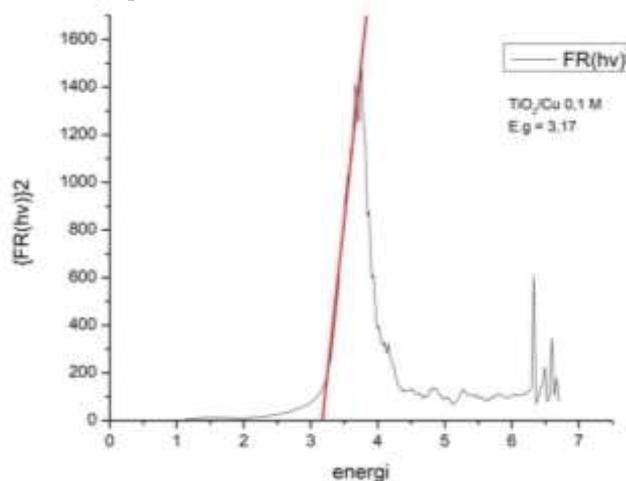
No	Komponen	kadar (%) TiO ₂ /Cu 0,1 M	kadar (%) TiO ₂ /Cu 0,5 M
1	TiO ₂	96,93 %	92,02 %
2	Cu	0,52 %	1,10 %

Terlihat bahwa Cu dengan konsentrasi yang lebih tinggi (0,5 M) memiliki kadar yang lebih tinggi yaitu sebesar 1,10%.

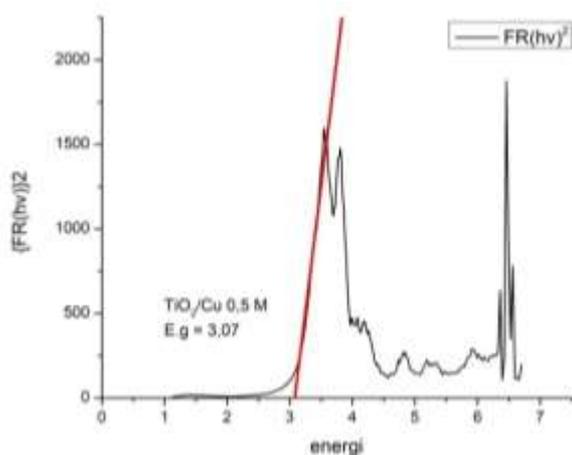
2. Karakterisasi DR-UV-Vis

Sama halnya dengan karakterisasi DR-UV-Vis pada TiO₂ tanpa doping, pada TiO₂/Cu juga digunakan untuk menyelidiki *band gap* dan area serapan cahaya atau absorbansi dari fotokatalis. *Band gap* TiO₂/Cu yang telah disintesis dengan variasi konsentrasi 0,1 M dan 0,5 M dapat dilihat pada gambar berikut.

Absorbansi merupakan perbandingan intensitas cahaya yang diserap dengan intensitas cahaya datang. Nilai absorbansi dipengaruhi oleh kadar zat yang terdapat di dalam sampel, semakin banyak kadar zat dalam suatu sampel maka akan semakin banyak juga molekul yang akan menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu sehingga nilai absorbansi semakin besar, oleh karena itu dapat diartikan bahwa nilai absorbansi akan berbanding lurus dengan konsentrasi zat yang terkandung didalam suatu sampel [7].



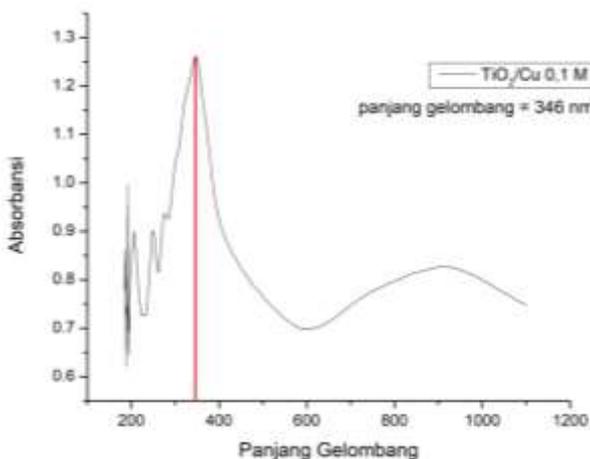
(a)



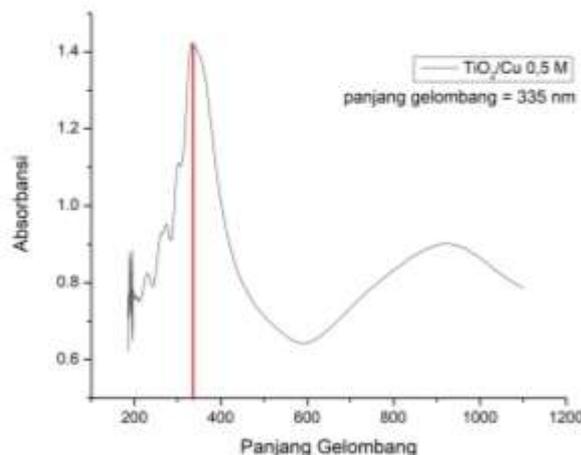
(b)

Gambar 4. Perbandingan *band gap* TiO₂ dengan TiO₂/Cu (0,1 M dan 0,5 M) (a) TiO₂, (b) TiO₂/Cu 0,1 M, (c) TiO₂/Cu 0,5 M

Gambar 4 menunjukkan *band gap* dari TiO₂/Cu dengan variasi konsentrasi 0,1 M dan 0,5 M. Untuk variasi konsentrasi 0,1 M memiliki *band gap* sebesar 3,17 eV, sedangkan variasi konsentrasi 0,5 M memiliki *band gap* sebesar 3,07 eV. Terlihat bahwa variasi dengan konsentrasi yang lebih tinggi memiliki *band gap* yang lebih kecil daripada konsentrasi 0,1 M. Hal ini telah sesuai dengan tujuan penambahan doping pada TiO₂, yaitu untuk memperkecil *band gap*. Namun angka ini masih besar jika dibandingkan dengan penelitian terdahulu, dimana TiO₂ yang didoping Cu memiliki *band gap* yang lebih sempit yaitu sebesar 2,7 – 2,9 eV [3].



(a)



(b)

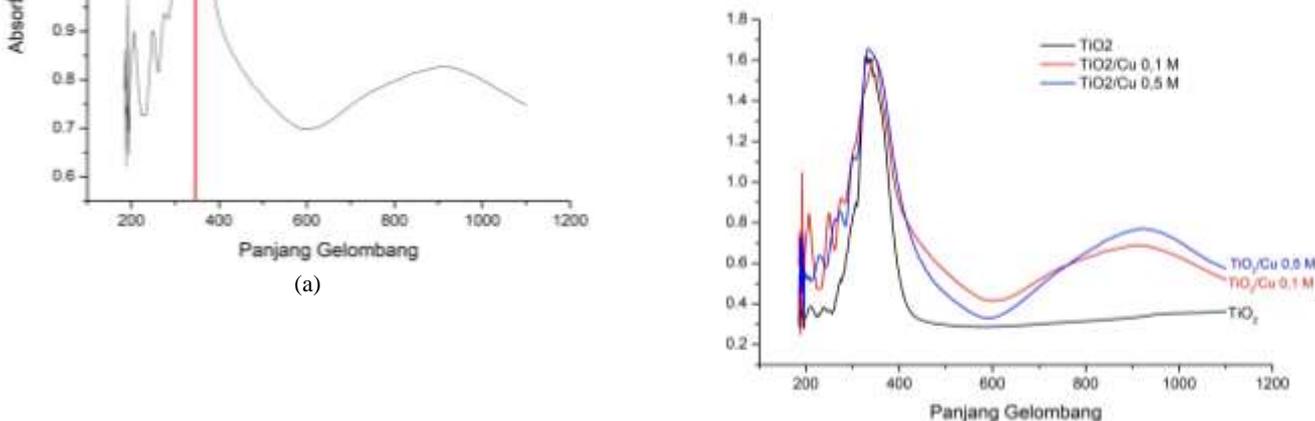
Gambar 5. Serapan cahaya TiO₂/Cu, (a) TiO₂/Cu 0,1 M, (b) TiO₂/Cu 0,5 M

Serapan maksimum dari masing-masing variasi terlihat pada daerah 346 nm untuk untuk variasi konsentrasi 0,1 M dan pada daerah 335 nm untuk variasi konsentrasi 0,5 M.

C. Perbandingan TiO₂ dan TiO₂/Cu

Hasil sintesis TiO₂ dan TiO₂/Cu yang telah dikarakterisasi dengan instrumen DR-UV-Vis dilihat perbandingannya satu sama lain untuk nilai *band gap* dan serapan cahaya atau absorbansinya. Berikut adalah perbandingan *band gap* antara TiO₂ dan TiO₂/Cu.

Energi celah pita atau *band gap* merupakan perbedaan energi antara tepi atas pita valensi dan tepi bawah pita konduksi. Nilai *band gap* menentukan energi minimum yang dibutuhkan suatu elektron untuk bisa tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi [8]. Terlihat pada gambar 2 perbandingan *band gap* antara TiO₂ tanpa doping dengan TiO₂ yang di-doping Cu, *band gap* TiO₂ yaitu sebesar 3,27 eV, untuk TiO₂/Cu (0,1 M) sebesar 3,17 eV, dan TiO₂/Cu (0,5 M) sebesar 3,07 eV. Dapat disimpulkan bahwa doping Cu bisa menurunkan energi celah pita atau *band gap* TiO₂.



Gambar 6. Perbandingan absorbansi TiO₂ dan TiO₂/Cu (0,1 M dan 0,5 M)

Dari gambar 5 terlihat bahwa serapan atau absorbansi maksimum TiO₂ berada pada panjang gelombang 332 nm, dengan luas area serapan antara 200-400 nm. Berdasarkan penelitian sebelumnya daerah serapan cahaya matahari oleh TiO₂ adalah berkisar antara 200-400 nm atau pada daerah UV [5]. Sedangkan serapan maksimum dari masing-masing variasi terlihat pada daerah 346 nm untuk variasi konsentrasi 0,1 M dan pada daerah 335 nm untuk variasi konsentrasi 0,5 M. Namun untuk luas area serapan TiO₂ yang telah di-doping menjadi lebih lebar dibandingkan dengan TiO₂ tanpa doping.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa fotokatalis TiO₂/Cu telah disintesis menggunakan metode yang sederhana dan ramah lingkungan yang merujuk pada penelitian sebelumnya yaitu dengan penampuran TTIP, etanol dan asam asetat dengan perbandingan volume 1 : 8 : 1 [6]. Kemudian penambahan larutan Cu(NO₃)₂ (0,1 M dan 0,5 M) untuk sintesis sampel TiO₂/Cu.

Hasil karakterisasi dari TiO₂/Cu (0,1 M dan 0,5 M) yaitu memiliki struktur kristal anatase. *Band gap* energinya sebesar 3,17 eV dan 3,07 eV, lebih kecil daripada TiO₂ yang tidak dioping yaitu sebesar 3,27 eV. Serapan TiO₂ berada pada panjang gelombang 332 nm, TiO₂/Cu (0,1 M) pada 346 nm dan TiO₂/Cu (0,5 M) pada 335 nm. namun TiO₂/Cu mampu menyerap lebih banyak cahaya daripada TiO₂ tanpa doping.

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] A. E. Setyono and B. F. T. Kiono, "Dari Energi Fosil Menuju Energi Terbarukan: Potret Kondisi Minyak dan Gas Bumi Indonesia Tahun 2020 – 2050," *J. Energi Baru dan Terbarukan*, vol. 2, no. 3, pp. 154–162, 2021.
- [2] S. Uysal *et al.*, "Investigation of hydrogen production potential from different natural water sources in Turkey," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 61, pp. 31097–31107, 2021.
- [3] R. Bashiri, N. M. Mohamed, C. F. Kait, and S. Sufian, "Hydrogen production from water photosplitting using Cu/TiO₂ nanoparticles: Effect of hydrolysis rate and reaction medium," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 18, pp. 6021–6037, 2015.
- [4] Q. Li, X. Li, and J. Yu, *Surface and interface modification strategies of CdS-based photocatalysts*, vol. 31. 2020..
- [5] B. Rusinque, "Scholarship @ Western Hydrogen Production Via Photocatalytic Water Splitting Under Near-UV and Visible Light Using Doped Pd TiO₂," 2021.
- [6] P. Karthik, V. Vinesh, A. R. Mahammed Shaheer, and B. Neppolian, "Self-doping of Ti³⁺ in TiO₂ through incomplete hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide: An efficient visible light sonophotocatalyst for organic pollutants degradation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 585, no. March, 2019.
- [7] R. Gusnedi, "Analisis Nilai Absorbansi dalam Penentuan Kadar Flavonoid untuk Berbagai Jenis Daun Tanaman Obat," *Pillar of Physics*, vol. 2, pp. 76–83, 2013.
- [8] Mw. Aminullah, H. Setiawan, A. Huda, H. Samaulah, S. Haryati,

and Md. Bustan, "Pengaruh Komposisi Material Semikonduktor Dalam Menurunkan Energi Band Gap dan Terhadap Konversi Gelombang Mikro," *Agustus*, vol. 13, no. 2, pp. 65–70, 2019, [Online]. Available: <https://jurnaleccis.ub.ac.id/>