

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

Nur Rahimmah, Okta Suryani*

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

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

Abstract —The increasing use of fossil fuels leads to increased carbon emissions from the combustion process of fossil fuels. Therefore, sustainable and environmentally friendly alternative energy sources are needed as a substitute for fossil fuels. Hydrogen is one of the potential substitutes for fossil fuels because it has the highest energy density and is environmentally friendly. Hydrogen can be produced through photochemical water splitting by utilizing solar energy and abundant water resources. Hydrogen production through photochemical water splitting in the process uses TiO₂ semiconductor material as a photocatalyst. This research has been synthesized and characterized TiO₂ and TiO₂ photocatalysts doped with Zn metal to reduce the band gap. TiO₂ has an anatase crystal structure with an average particle size of 27,07 nm. TiO₂ band gap is 3,27 eV. Then doping with Zn metal and causes the band gap energy to decrease to 3,20 eV. Metal doping is proven to reduce the band gap energy of TiO₂ semiconductor photocatalyst.

Keywords —Absorbance, band gap, photocatalyst, TiO₂, Zn

I. PENDAHULUAN

Konsumsi bahan bakar fosil global mengalami peningkatan yang signifikan dalam setengah abad terakhir, sekitar delapan kali lipat sejak tahun 1950 dan kira-kira dua kali lipat sejak tahun 1980. Jenis bahan bakar yang kita andalkan juga telah bergeser, dari hanya batu bara menjadi kombinasi dengan minyak, lalu gas [1]. Emisi karbon dari bahan bakar fosil merupakan Penyebab utama pemanasan global [2]. Ditahun 2022, emisi karbon dari proses pembakaran bahan bakar menyumbang sebanyak 91% dari emisi gas rumah kaca keseluruhan [3].

Hal ini mendorong pengembangan teknologi baru yang dapat menghasilkan energi alternatif yang berkelanjutan dan ramah lingkungan sebagai pengganti bahan bakar fosil. Hidrogen merupakan salah satu pengganti bahan bakar fosil yang potensial karena energi bersih [4] dan efisiensi konversi tinggi [5].

Hidrogen dapat diproduksi melalui *Photochemical water splitting* dengan memanfaatkan energi matahari dan sumber air yang melimpah. Produksi hidrogen melalui *Photochemical water splitting* dalam prosesnya menggunakan bahan semikonduktor sebagai fotokatalis. Bahan semikonduktor ini esensial dalam penyerapan foton, pembuatan pasangan elektron-hole, pemisahan muatan dan produksi hidrogen dan oksigen dari proses oksidasi dan reduksi dari elektron-hole yang mengalami fotogenerasi. Efisiensi yang maksimal dapat dicapai dengan mengkombinasikan bahan semikonduktor yang tepat sebagai fotokatalis [6]. TiO₂ merupakan fotokatalis yang banyak digunakan untuk *photochemical water splitting* dibandingkan semikonduktor lain, karena memiliki ketahan

tinggi terhadap korosi, lebih murah daripada bahan *photosensitive* lainnya, mudah didapat, ramah lingkungan, memiliki aktifitas fotokatalis, stabilitas fotokimia yang tinggi dan tidak beracun [7].

TiO₂ juga memenuhi persyaratan untuk *water splitting* yaitu mempunyai posisi pita konduksi dan pita valensi yang memungkinkan pembentukan hidrogen dan oksigen secara spontan dari air, yaitu sebesar 1,23 eV. Namun semua ini terbatas oleh *band gap* yang besar yaitu 3,0-3,4 eV. Untuk itu perlu dilakukan upaya untuk mengurangi energi celah pita dan meningkatkan penyerapan cahaya. Doping adalah salah satu cara untuk melakukannya [8].

Zn merupakan salah satu dopan yang memiliki kemampuan menurunkan band gap TiO₂. Logam Zn dilaporkan mampu meningkatkan aktifitas fotokatalis TiO₂ yang ditandai berkurangnya ukuran kristal dari TiO₂ [9]. Dalam penelitian Satrio Bekti (2013) menginformasikan bahwa doping Zn pada TiO₂ dapat menurunkan *band gap* dari 3,42 eV ke 3,24 eV.

Pada penelitian ini dilakukan proses sintesis dan karakterisasi TiO₂ yang didoping Zn. Penelitian ini menargetkan untuk memperoleh fotokatalis TiO₂/Zn yang berstruktur anatase dengan *band gap* yang lebih kecil dari 3,24 eV dan efisien bekerja pada sinar tampak.

II. METODA PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Alat-alat penelitian yang digunakan ialah alat-alat gelas, stirer bar, magnetik stirer, oven, furnace, neraca analitik, botol

kaca kedap udara dan instrumen *X-Ray Diffraction (XRD)*, *Diffuse Reflectance UV-Vis (DR UV-VIS)* dan *X-ray Fluorescence (XRF)*.

Bahan-bahan penelitian yang digunakan yaitu Titanium tetraisopropoksida (TTIP), Etanol (C₂H₅OH), asam asetat glasial (CH₃COOH), aquades, dan zink nitrat (Zn(NO₃)₂).

B. Prosedur kerja

1. Sintesis fotokatalis TiO₂

Preparasi sampel diawali dengan mencampurkan TTIP, asam asetat glasial dan etanol dengan perbandingan volume masing 1 : 1 : 8 (5 ml TTIP, 5 ml asam asetat glasial dan 40 ml etanol). Campuran reaksi diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 1 jam pada suhu ruang. Selanjutnya, ke dalam larutan ini ditambahkan 100 mL aquades dibawah ultra-sonikasi dengan metode kontinyu. Larutan disonikasi kembali selama 1 jam. Serbuk dicuci dengan air dan etanol sampai kondisi pH netral. Kemudian dikeringkan suhu 100 °C sampai kering. Terakhir, dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 4 jam [10]. Sampel dikarakterisasi menggunakan instrumen XRD dan UV-DRS.

2. Sintesis fotokatalis TiO₂/Zn

Sintesis Fotokatalis TiO₂/Zn dilakukan menggunakan prosedur yang sama dengan proses sintesis tanpa doping, hanya saja pada proses sintesis ditambahkan larutan Zn(NO₃)₂ sebanyak 5 mL. Sampel TiO₂/Zn dikarakterisasi dengan instrumen XRF dan DR-UV-Vis.

C. Teknik analisis data

1. XRD

Perhitungan pelebaran garis sinar-x digunakan untuk menentukan ukuran kristal suatu material menggunakan rumus Scherrer 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

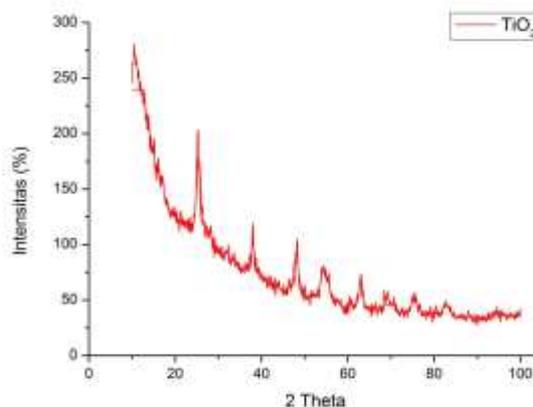
λ = panjang gelombang

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 yang telah disintesis, selain itu karakterisasi XRD juga untuk menentukan ukuran partikel kristal dari TiO₂.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-x fotokatalis TiO₂

Dari gambar pola difraksi sinar-x dari TiO₂ menunjukkan adanya puncak kristalin pada difraktogram TiO₂. Puncak-puncak di 2θ berada pada posisi 25.21°, 37.92°, 48.18°, 62.97°, dan 68.44°. Menurut Nguyen (2011) puncak-puncak tersebut merupakan difraksi dari bidang (101), (004), (200), (105), (213) dan (204) TiO₂ bentuk anatase [11].

Pola difraktogram yang diperoleh juga dapat digunakan untuk menentukan ukuran kristal TiO₂ menggunakan persamaan *Debye-Scherrer*. Berikut adalah analisa data XRD pada TiO₂.

TABEL 1
ANALISA XRD PADA FOTOKATALIS TiO₂

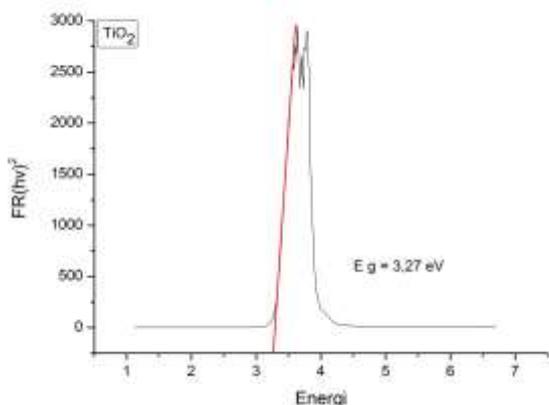
Posisi [2θ]	FWHM	d-spacing [Å]	Intensitas (%)	Ukuran partikel (nm)
25,2182	0,7164	3,53157	100	11,36
37,9295	0,4093	2,37221	50,78	20,52
48,1835	0,5117	1,88863	54,41	17,00
62,9729	0,8187	1,47605	35,44	11,37
68,4493	0,1279	1,27070	27,17	75,12

Berdasarkan tabel tersebut dapat dilihat rentang ukuran partikel fotokatalis TiO₂ berkisar antara 11,36 nm sampai dengan 75,12 nm. Ukuran rata-rata partikel TiO₂ sebesar 27,07 nm. Ukuran kristal ini tergolong kedalam kristal yang berukuran nanometer, karena ukuran kristalnya berkisar antara 0-100 nm.

2. Karakterisasi dengan UV-DRS

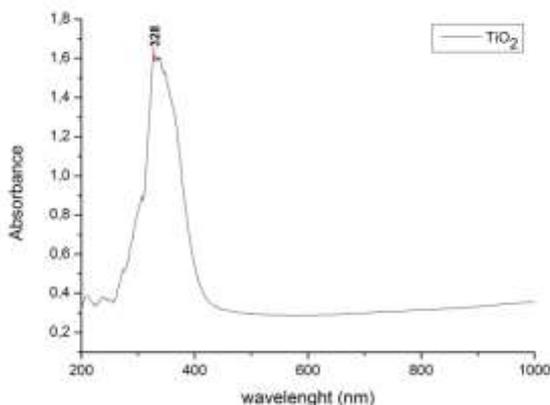
Hasil karakterisasi *UV-DRS (UV-Diffuse Reflectance)* untuk mendapatkan informasi berupa lebar celah pita (*band gap*). *Band gap* didapatkan dengan mengubah %R ke faktor *Kubelka-Munk (F(R))* berdasarkan rumus yang telah

dijelaskan sebelumnya. Hasil perhitungan *band gap* TiO₂ yang telah disintesis ditampilkan pada grafik berikut ini.



Gambar 2. Band gap energi TiO₂

Dari gambar dapat dilihat bahwa *band gap* energi dari TiO₂ yang disintesis sebesar 3,27 eV. Berdasarkan literatur, *band gap* energi dari TiO₂ adalah berkisar antara 3,0 - 3,2 eV [12]. Absorbansi atau serapan cahaya dari sampel TiO₂ yang telah disintesis dapat dilihat pada gambar berikut ini.



Gambar 3. Absorbansi TiO₂

Dari gambar diatas terlihat bahwa serapan atau absorbansi tertinggi dari fotokatalis TiO₂ yang telah disintesis berada pada panjang gelombang 328 nm (daerah sinar UV).

B. Sintesis TiO₂/Zn

1) Karakterisasi dengan XRF

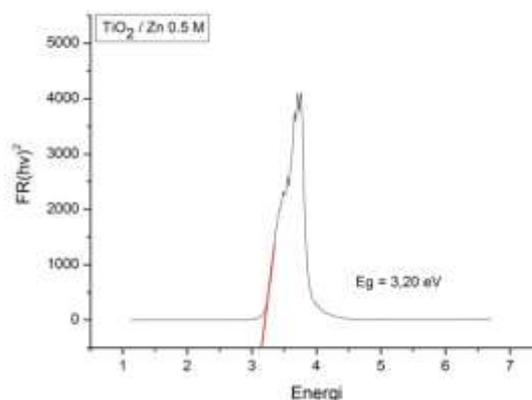
Pada penentuan komposisi kimia fotokatalis TiO₂/Zn dilakukan dengan menggunakan *X-ray fluorescence* (XRF). Pengujian Pengujian ini dilakukan untuk melihat persentase logam Zn yang berhasil masuk atau terdoping ke fotokatalis TiO₂/Zn yang telah disintesis. Komposisi kimia TiO₂ yang sudah didoping dengan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

TABEL 2
KOMPOSISI TiO₂/Zn

Komposisi	TiO ₂ /Zn
TiO ₂	94,375
Zn	0,133%

2). Karakterisasi dengan UV-DRS

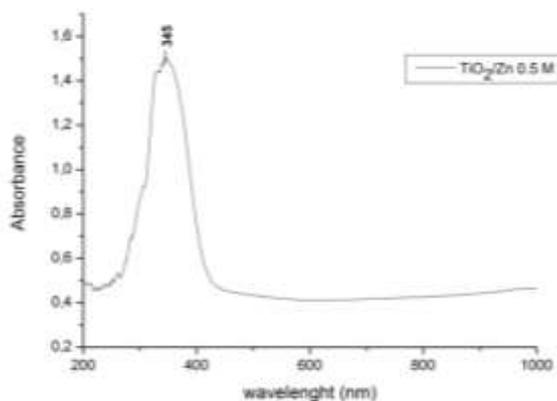
Hasil karakterisasi *UV-DRS* (*UV-Diffuse Reflectance*) untuk mendapatkan informasi berupa lebar celah pita (*band gap*). Pada fotokatalis TiO₂ yang telah didoping dengan logam Zn ini diharapkan *band gap*-nya menurun atau lebih kecil daripada TiO₂ yang belum didoping. Karena doping logam bertujuan untuk memperkecil *band gap* suatu fotokatalis semikonduktor. Hasil perhitungan dari *band gap* energi TiO₂/Zn dengan penambahan asam askorbat dapat dilihat pada gambar berikut ini.



Gambar 3. Band gap energi TiO₂/Zn

Pada gambar dapat dilihat bahwa *band gap* energi TiO₂/Zn adalah sebesar 3,20 eV. Ini menunjukkan *band gap* yang lebih kecil daripada TiO₂ yang belum didoping. Pada penelitian ini, doping logam Zn telah berhasil mempersempit *band gap* energi dari fotokatalis semikonduktor TiO₂ yaitu dari 3,27 eV menjadi 3,20 eV.

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/Zn adalah sebagai berikut.

Gambar 4. Absorbansi TiO_2/Zn

Gambar 5 menunjukkan absorbansi atau serapan tertinggi dari TiO_2/Zn dengan penambahan asam askorbat berada pada Panjang gelombang sekitar 345 nm dan area serapannya berada pada 200-400 nm (daerah UV).

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah didapatkan, dapat disimpulkan bahwa Fotokatalis TiO_2 telah disintesis menggunakan metode yang ramah lingkungan. Hasil karakterisasi dari TiO_2/Zn yaitu memiliki struktur kristal anatase. *Band gap* energinya sebesar 3,20 eV, lebih kecil daripada TiO_2 yang tidak dioping yaitu sebesar 3,27 eV. Serapan TiO_2/Zn berada pada Panjang gelombang 345 nm (daerah UV) dan mampu menyerap banyak cahaya daripada TiO_2 tanpa doping.

REFERENSI

- [1] H. R. and M. R. and P. Rosado, "Energy," *Our World in Data*, 2022. <https://ourworldindata.org/energy> (accessed Jan. 20, 2023).
- [2] T. Erdyas Bimanatya and T. Widodo, "International Journal of Energy Economics and Policy Fossil Fuels Consumption, Carbon Emissions, and Economic Growth in Indonesia," *Int. J. Energy Econ. Policy*, vol. 8, no. 4, pp. 90–97, 2018, [Online]. Available: <http://www.econjournals.com>
- [3] P. Friedlingstein *et al.*, "Global Carbon Budget 2022," *Earth Syst. Sci. Data*, vol. 14, no. 11, pp. 4811–4900, Nov. 2022, doi: 10.5194/essd-14-4811-2022.
- [4] F. Song, W. Li, and Y. Sun, "Metal-organic frameworks and their derivatives for photocatalytic water splitting," *Inorganics*, vol. 5, no. 3, 2017, doi: 10.3390/inorganics5030040.
- [5] S. Hilliard, "Water splitting photoelectrocatalysis: the conception and construction of a photoelectrocatalytic water splitting cell To cite this version: HAL Id: tel-01358735 Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) photoelectrocatalytique pour la photodissocia," 2016.
- [6] R. Kant, S. Pathak, and V. Dutta, "Design and fabrication of sandwich-structured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{ZnO}$ photoanode for photoelectrochemical water splitting," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 178, pp. 38–45, May 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.01.005.
- [7] C. A. Buckner *et al.*, "We are IntechOpen, the world's leading publisher of Open Access books Built by scientists, for scientists TOP 1%," *Intech*, vol. 11, no. tourism, p. 13, 2016, [Online]. Available: [https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-](https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics)

- [8] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, and J. L. Gole, "Enhanced nitrogen doping in TiO_2 nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 8, pp. 1049–1051, Aug. 2003, doi: 10.1021/nl034332o.
- [9] Y. Rilda, S. Arief, A. Dharma, and D. A. Alif, "Modifikasi dan Karakterisasi Titania (M-TiO_2) Dengan Doping Ion Logam Transisi Feni dan Cuni," *J. Natur Indones.*, vol. 12, no. 2, pp. 178–185, 2010.
- [10] P. Karthik, V. Vinesh, A. R. M. Shaheer, and B. Neppolian, "Applied Catalysis A, General Self-doping of Ti^{3+} in TiO_2 through incomplete hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide: An efficient visible light sonophotocatalyst for organic pollutants degradation," vol. 585, no. March, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.117208.
- [11] T. B. Nguyen, M. Hwang, and K. Ryu, "Synthesis and High Photocatalytic Activity of Zn-doped TiO_2 Nanoparticles by Sol-gel and Ammonia-Evaporation Method," vol. 33, no. 1, pp. 1–5, 2012.
- [12] X. Verónica and J. Fierro, "Synthesis, characterization and theoretical calculations of ZnTiO_3 for the adsorption and photocatalytic removal of Methylene Blue dye," *TDX (Tesis Dr. en Xarxa)*, pp. 1–280, 2022, [Online]. Available: <http://www.tdx.cat/handle/10803/674398>