

Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis TiO_2/Zn dengan Asam Askorbat Sebagai Reduktor

Wulanda Anastasya, 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 — Hydrogen gas (H_2) is a promising alternative energy source compared to fossil fuels because it is abundant, highly efficient, non-toxic, and produces no harmful emissions when used as fuel. H_2 gas can be produced with a simple, cheap, and environmentally friendly process, for example through photocatalytic water splitting by photocatalysts with the help of sunlight. One of the semiconductors as a photocatalyst that can absorb sunlight for photocatalytic water splitting is TiO_2 . In this study, TiO_2 has been synthesized with Zn metal doping to reduce the band gap. TiO_2/Zn has been successfully synthesized. XRD characterization was used to determine the structure and particle size. TiO_2 has an energy band gap of 3.25 eV. after doping with Zn metal, the band gap is reduced to 2.91 eV. The addition of ascorbic acid as a reductant and with metal doping proved to increase the light absorption of TiO_2 from 300 nm to 600 nm in the visible light region. Characterization results show that Zn doping is able to reduce the band gap of TiO_2 semiconductor photocatalyst.

Keywords — Absorbance, Band gap, HPT, Photocatalyst, Zn.

I. PENGANTAR

Sumber energi utama dari bahan bakar fosil saat ini telah berbenturan dengan berbagai masalah. Masalah yang paling utama adalah cadangan bahan bakar fosil dunia yang semakin menipis sementara bahan bakar yang diperlukan semakin hari semakin meningkat. Hal ini mendorong pengembangan teknologi yang dapat menghasilkan energi tanpa menggunakan bahan bakar fosil. Bentuk energi terbarukan saat ini yang sedang dicoba untuk dikembangkan adalah sel bahan bakar yang berbasis hidrogen. Hidrogen adalah bahan bakar bersih yang tidak menghasilkan gas rumah kaca atau polutan selama proses pembakaran. Sebaliknya, bahan bakar fosil menghasilkan berbagai polutan dan gas rumah kaca saat dibakar. Dengan menggunakan teknologi fotokatalitik, didapatkan suatu bahan bakar potensial dan terbarukan sebagai pengganti bahan bakar fosil yang bersumber dari air dan sinar matahari, yang lebih ramah lingkungan.

Proses fotokatalitik pada bahan semikonduktor lebih disukai untuk aplikasi produksi hidrogen dari air melalui pemisahan air. Hal ini pertama kali ditemukan oleh Fujishima pada tahun 1972 [1] dalam bentuk sel fotoelektrokimia dengan elektroda, yang dianggap mahal dan sulit untuk konstruksi, sehingga biaya diperlukan akan melebihi nilai dari produk H_2 yang dihasilkan [2]. Salah satu komponen terpenting dalam sistem tersebut adalah semikonduktor. TiO_2 salah satu

semikonduktor fotokatalis yang paling menjanjikan. Hal ini disebabkan oleh ketersediaannya yang melimpah, sifat non-toksik, biaya yang terjangkau, dan stabilitas jangka panjang. Sifat daya oksidasi dan reduksinya yang kuat juga telah terbukti membuatnya sebagai fotokatalis semikonduktor yang sangat menjanjikan [3].

Namun, lebarnya celah pita (celah energi) pada TiO_2 dengan struktur anatase mencapai 3,2 eV, yang sebanding dengan cahaya ultraviolet berpanjang gelombang 388 nm. Hal ini membatasi kemampuan fotokatalitiknya hanya pada wilayah cahaya ultraviolet. Fotokatalis TiO_2 kurang efisien dalam menyerap foton ketika digunakan pada cahaya tampak. Sedangkan cahaya tampak tersedia dalam jumlah besar pada cahaya matahari yang sampai ke bumi [4]. Oleh sebab itu, untuk memperoleh aktivitas fotokatalitik yang tinggi, dilakukan upaya dengan penambahan dopan dalam rangka mendapatkan kinerja fotokatalis yang optimal. Oleh karena itu, Band gap perlu diperkecil dengan penambahan dopan ion logam untuk membantu pengoptimalan kinerja fotokatalis TiO_2 merespon pada cahaya tampak.

Pada penelitian ini, permukaan TiO_2 didoping menggunakan logam transisi Zn, diharapkan dapat meningkatkan aktivitas katalitik pada bahan semikonduktor TiO_2 . Menurut penelitian yang dilakukan oleh Bekti pada

tahun 2014, Dopan Zn memiliki kemampuan untuk meningkatkan kristalinitas TiO_2 , mengurangi band gap TiO_2 , dan meningkatkan aktifitas fotokatalitik TiO_2 , ditandai ukuran kristal yang menurun dari titanium (IV) oksida [5]. Untuk meningkatkan pengoptimalan fotokatalis TiO_2 terdoping Zn, dalam prosesnya dibutuhkan agen pereduksi. Asam askorbat adalah zat pereduksi kimiawi yang terkenal dan penting secara biologis yang sederhana, murah, dan ramah lingkungan [6]. Oleh karena itu, dalam penelitian ini asam askorbat dipilih sebagai agen pereduksi kuat yang mampu mereduksi ion Zn^{2+} menjadi $\text{Zn}_{(s)}$.

Berdasarkan hal tersebut, penelitian ini dilakukan untuk mensintesis fotokatalis semikonduktor TiO_2 didoping dengan logam Zn dengan penambahan asam askorbat, untuk mengetahui sifat atau karakterisasi dari fotokatalis tersebut.

II. METODA PENELITIAN

A. Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian: gelas kimia, pipet takar, cawan penguap, batang pengaduk, pipet tetes, kertas saring, corong, erlemeyer, oven, magnetik stirrer, bar stirrer, *Diffuse Reflectance UV-Vis* (UV-DRS), *X-Ray Diffraction* (XRD) PANalytical (Netherlands) menggunakan software X'Pert 3 pro, dan *X-ray fluorescence* (XRF) Epsilon 3 PANalytical (Netherlands).

B. Bahan

Dalam penelitian bahan-bahan yang digunakan meliputi: : Aquades, Titanium isopropoksida (TTIP), Seng nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Amoniak (NH_3), Metanol (CH_3OH), Asam askorbat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).

C. Prosedur Kerja

1. Sintesis TiO_2

TiO_2 disintesis dengan metode serupa seperti yang dilaporkan Suryani sebelumnya [7]. Dalam 100 mL larutan amonia 10% ditambahkan 10 mL titanium isopropoksida tetes demi tetes, pada suhu kamar tanpa diaduk. Diamkan selama 30 menit, kemudian endapan dicuci dan disaring dengan aquades (pH=7). Sampel dikeringkan pada desikator selama dua puluh empat jam. Selanjutnya, sampel mengalami proses kalsinasi dalam furnace selama empat jam pada suhu 500°C . Sampel kemudian dikarakterisasi menggunakan UV-DRS dan XRD.

2. Sintesis TiO_2/Zn

TiO_2 sebanyak 0,5 gram, ditambahkan metanol sebanyak 10 mL, kemudian tambahkan Asam Askorbat sebanyak 1,84 gram, selanjutnya tambahkan 5 mL larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Stirer sampel selama 1 jam. Kemudian saring sampel dan keringkan pada desikator selama 24 jam. Sampel

dikarakterisasi dengan pengukuran XRF dan UV-DRS.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

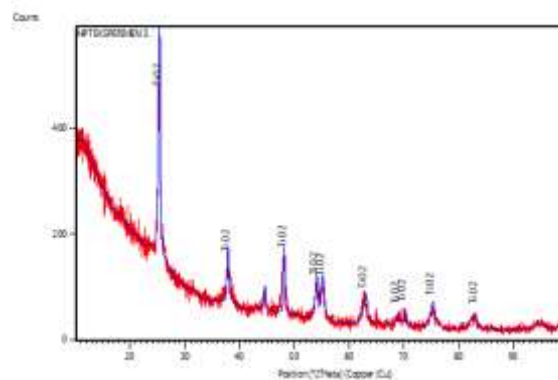
A. Sintesis TiO_2

Telah dilakukan sintesis fotokatalis TiO_2 dengan metode seperti yang sudah dilaporkan oleh Suryani sebelumnya [7]. Sampel mengalami proses kalsinasi pada suhu 500°C selama empat jam dalam furnace agar TiO_2 yang telah disintesis sebelumnya menjadi aktif dalam reaksi fotokatalisis. Kalsinasi berlangsung akan membentuk fasa kristal anatase.

Ukuran kristal TiO_2 dan kristalinitas yang dihasilkan dari sintesis sangat mempengaruhi aktivitas fotokatalis TiO_2 . TiO_2 anatase mempunyai permukaan yang lebih luas dan partikel kristal yang lebih kecil dari pada fasa kristal TiO_2 rutil dan brokit [8].

1. Analisis XRD

Analisis difraksi sinar-X adalah metode yang mengidentifikasi fase kristal dalam suatu zat dengan menghitung karakteristik struktur kisi dan mendapatkan ukuran partikel. Karakterisasi XRD digunakan untuk mengidentifikasi ukuran kristal dan kristalinitas TiO_2 . Hasil analisis XRD dari sampel memperoleh pola difraksi seperti pada gambar 1. Hasil difraktogram sampel TiO_2 menunjukkan keberadaan puncak kristalin.



Gambar 1 Pola difraktogram fotokatalis TiO_2

Hasil dari analisis XRD menunjukkan bahwa puncak TiO_2 dengan sudut 2θ intensitas tertinggi berada di sudut kira-kira 25° . Pada penelitian ini, puncak puncak $2\theta(^{\circ})$ hasil analisis XRD yang diperoleh yaitu 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 ini puncak-puncak yang diperoleh menunjukkan nilai yang hampir sama dengan puncak-puncak TiO_2 berfasa anatase yang telah berhasil disintesis dan dilaporkan oleh Suryani [7] sebelumnya.

Hasil TiO_2 yang telah berhasil disintesis oleh suyani, berfasa anatase, dengan puncak puncak hasil analisis XRD berada pada 25.32° , 37.93° , 48.02° , 53.98° , dan 55.04° .

Berdasarkan difraktogram tersebut, ukuran kristal dan kristalinitas TiO₂ dapat diamati dengan menggunakan persamaan Debye-Scherrer $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$ seperti yang disajikan pada Tabel 1.

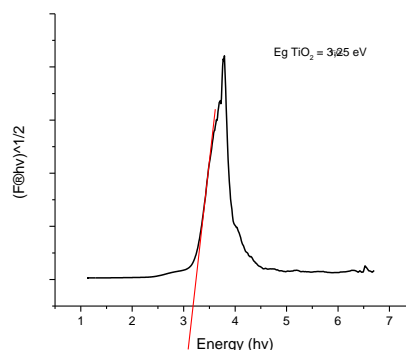
TABEL I
UKURAN KRISTAL TiO₂

Position (2θ)	FWHM (2θ)	Ukuran Partikel (nm)
25,2803	0,4093	19,89155118
37,8357	0,4093	20,51773028
44,5889	0,307	27,96785909
48,0738	0,2558	34,00548473
54,0211	0,5117	17,4260714
55,1414	0,614	14,59611011
62,9167	0,8187	11,37551727
68,8529	0,614	15,6859316
70,034	0,5117	18,95681425
75,2043	0,7164	13,99677657
83,0042	0,614	17,27605608

Tabel 1 menyajikan peak list dari difraktogram hasil sintesis sampel TiO₂. Dengan bertambahnya jumlah fasa kristal anatase dengan kisi tetragonal yang muncul, puncak-puncak anatase semakin tajam, yang menunjukkan pertumbuhan ukuran kristal. Hal ini menunjukkan kristalinitas yang baik pada TiO₂ yang disintesis. Rata-rata ukuran partikel TiO₂ yang telah disintesis ini adalah sebesar 19,24 nm. Sedangkan untuk ukuran partikel TiO₂ komersial berkisar antara 5-20 nm. Hal ini membuktikan sintesis TiO₂ berfasa anatase sudah berhasil dilakukan.

2. Analisis UV-DRS

Fotokatalis TiO₂ dikarakterisasi dengan UV-DRS guna mengetahui *band gap* fotokatalis TiO₂. *Band gap* ini mencerminkan energi minimum yang dibutuhkan elektron untuk tereksitasi dari pita valensi (VB) ke pita konduksi (CB). Nilai *band gap* memiliki dampak signifikan pada kemampuan semikonduktor untuk menghantarkan elektron dan hole, dan hal ini memengaruhi kinerja secara keseluruhan [4]. Berdasarkan hasil analisis data UV-DRS, *band gap* TiO₂ hasil sintesis disajikan pada grafik gambar 2 berikut ini.



Gambar 2 Grafik Bandgap TiO₂

Pada gambar diketahui bahwa *band gap* energi dari sampel TiO₂ yang disintesis sebesar 3,25 eV, yang berarti *band gap* hasil sintesis memiliki nilai mendekati *band gap* TiO₂ anatase yaitu 3,20 eV [9].

Hal ini menandakan bahwa fotokatalis TiO₂ berfasa anatase telah berhasil disintesis. Selain untuk mendapatkan informasi berupa *band gap* dari TiO₂, karakterisasi dengan UV-DRS juga memberikan informasi serapan cahaya atau absorbansi dari sampel. Pada gambar berikut terlihat absorbansi dari sampel TiO₂ yang telah disintesis



Gambar 3 Absorbansi TiO₂ Hasil Sintesis

Dari gambar diatas terlihat bahwa serapan atau absorbansi tertinggi dari fotokatalis TiO₂ yang telah disintesis berada pada panjang gelombang sekitar 330 nm (daerah sinar UV) dengan absorbansi 1,4570 A.

B. Sintesis TiO₂/Zn

Judul Telah dilakukan sintesis fotokatalis TiO₂/Zn berfasa anatase untuk mengetahui kemampuan serapan cahaya dari fotokatalis TiO₂ didoping dengan logam Zn yang dapat digunakan pada aplikasi water splitting system sebagai fotokatalis untuk produksi gas H₂. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan instrumen XRF dan UV-DRS untuk mengidentifikasi struktur fasa dari TiO₂, menganalisis kadar logam Zn yang terdoping pada TiO₂ dan mengetahui energi *band gap* fotokatalis TiO₂ dan TiO₂/Zn.

1. Analisis XRF

TiO₂/Zn yang telah disintesis dilakukan pengujian dengan X-ray fluorescence (XRF) untuk mengamati persentase logam Zn yang berhasil terdoping ke dalam fotokatalis TiO₂ yang

telah disintesis. Metode doping TiO₂/Zn dilakukan dengan penambahan Asam Askorbat untuk membantu mempercepat proses reduksi ion Zn²⁺ pada larutan Zn(NO₃)₂ terhadap TiO₂. Asam askorbat dikenal sebagai pendonor eletron yang baik [10]. Penambahan Asam askorbat pada fotokatalis TiO₂/Zn diharapkan dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitiknya. Berdasarkan analisis XRF, diperoleh konsentrasi Zn yang terdoping yang disajikan pada tabel 2.

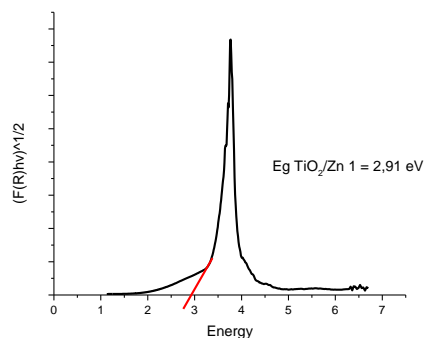
TABEL II
HASIL ANALISIS XRF

Compound	Konsentrasi doping TiO ₂ /Zn
TiO ₂	95,61 %
Zn	4,39 %

Berdasarkan hasil XRF dari TiO₂/Zn terlihat konsentrasi kadar Zn yang terdoping yaitu sebesar 4,39% terhadap TiO₂ dengan penambahan asam askorbat. Asam askorbat dapat mereduksi ion Zn²⁺, karena di dalam air, asam askorbat akan melepaskan satu elektronnya. Kemudian elektron tersebut akan diambil oleh Zn²⁺ untuk berubah menjadi Zn_(s).

2. Analisis UV-DRS TiO₂/Zn

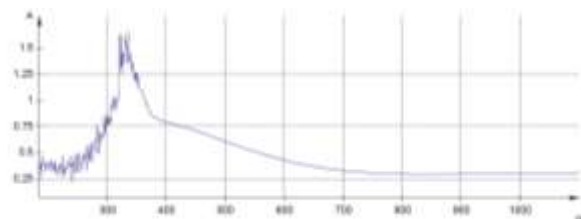
Hasil karakterisasi UV-DRS (UV-Diffuse Reflectance) untuk mendapatkan informasi berupa lebar celah pita (*band gap*). Pada TiO₂ yang telah didoping dengan logam Zn diharapkan *band gap*-nya menurun atau lebih kecil daripada TiO₂ yang belum didoping. Doping logam bertujuan untuk memperkecil atau mempersempit *band gap* energi suatu fotokatalis semikonduktor. Berdasarkan hasil analisis data UV-DRS, berikut disajikan grafik *band gap* TiO₂/Zn hasil sintesis pada gambar 4.



Gambar 4 Grafik Bandgap TiO₂/Zn

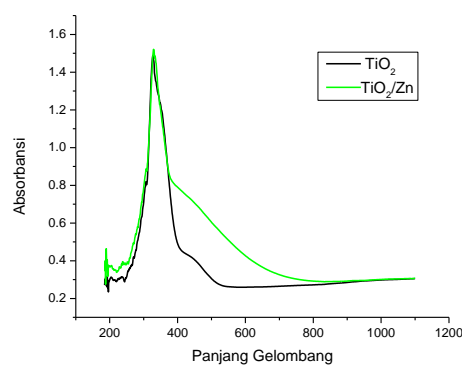
Pada gambar 4 dapat dilihat bahwa *band gap* energi TiO₂/Zn adalah sebesar 2,91 eV. Ini menunjukkan *band gap*nya yang lebih kecil daripada TiO₂ yang belum didoping hal ini membuktikan dengan penambahan doping logam Zn telah berhasil memperkecil *band gap* dari fotokatalis TiO₂. Dimana perbedaan *band gap* antara TiO₂ dan TiO₂/Zn yaitu dari 3,25 eV menjadi 2,91 eV.

Selain untuk mendapatkan informasi berupa celah pita atau *band gap* dari sampel, karakterisasi dengan UV-DRS juga dapat memberikan informasi serapan cahaya atau absorptansi dari sampel.



Gambar 5 Absorbansi TiO₂/Zn

Berdasarkan gambar 5, serapan atau absorptansi tertinggi dari fotokatalis TiO₂/Zn yang telah disintesis berada pada panjang gelombang sekitar 330 nm (daerah sinar UV) dengan absorptansi 1,5189 A.



Gambar 6. Perbandingan Absorbansi TiO₂ dan TiO₂/Zn

Dapat terlihat area serapan cahaya dari fotokatalis TiO_2/Zn berkisar dari 200 nm hingga 600 nm ke daerah serapan cahaya sinar tampak. Hal ini membuktikan bahwa fotokatalis TiO_2/Zn telah berhasil memperbesar area serapan hingga ke daerah sinar tampak dan *band gap* yang lebih kecil diperoleh fotokatalis TiO_2/Zn dibandingkan dengan fotokatalis TiO_2 sebelum dilakukan pendopingan.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian kesimpulan yaitu :

- 1) Sintesis fotokatalis TiO_2/Zn dengan penambahan asam askorbat dengan metode ramah lingkungan belum pernah dilaporkan sebelumnya.
- 2) Hasil karakterisasi dari TiO_2/Zn yaitu memiliki struktur kristal anatase. Band gap energinya sebesar 2,91 eV, lebih kecil daripada TiO_2 yang tidak didoping yaitu sebesar 3,25 eV. Absorbansi tertinggi dari TiO_2/Zn berada pada Panjang gelombang sekitar 330 nm, namun TiO_2/Zn mampu menyerap lebih banyak cahaya hingga ke daerah sinar tampak .

UCAPAN TERIMKASIH

Penulis ingin berterima kasih kepada Kepala Laboratorium Kimia, Universitas Negeri Padang dan jajaran yang sudah memberi izin penulis untuk dapat menyelesaikan penelitian ini.

REFERENSI

- [1] K. Fujishima, A.; Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode One and Two-dimensional Structure of Alpha-Helix and Beta-Sheet Forms of Poly (L-Alanine) shown by Specific Heat Measurements at Low Temperatures (1 . 5-20 K)," *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [2] X. Lang, X. Chen, and J. Zhao, "Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 473–486, 2014, doi: 10.1039/c3cs60188a.
- [3] W. Wang, Y. Liu, J. Qu, Y. Chen, M. O. Tadé, and Z. Shao, "Synthesis of Hierarchical $\text{TiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$ 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] D. Lestari, Wi. Sunarto, and E. B. Susatyo, "Preparasi Nanokomposit ZnO-TiO_2 dengan Sonokimia Serta Uji Aktivitas Untuk Fotodegradasi Fenol," *Indones. J. Chem. Sci.*, vol. 1, no. 2, p. 6, 2012, [Online]. Available: <http://journal.unnes.ac.id/sju/index.php/ijcs>.
- [5] S. Bekti, U. Prambasto, and W. Sugiyo, "Sintesis Fotokatalis M/TiO_2 dan Aplikasinya Untuk Dekomposisi Air," *Indones. J. Chem. Sci.*, vol. 3, no. 2252, 2014.
- [6] A. Elmagirbi, H. Sulistyarti, and A. Atikah, "Study of Ascorbic Acid as Iron(III) Reducing Agent for Spectrophotometric Iron Speciation," *J. Pure Appl. Chem. Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 11–17, 2012, doi: 10.21776/ub.jpacr.2012.001.01.101.
- [7] O. Suryani, Y. Higashino, H. Sato, and Y. Kubo, "Visible-to-near-infrared light-driven photocatalytic hydrogen production using dibenzo-bodipy and phenothiazine conjugate as organic photosensitizer," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 448–458, 2019, doi: 10.1021/acsaem.8b01474.
- [8] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995, doi: 10.1021/cr00035a013.
- [9] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, and K. Zakrzewska, "Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO_2 photoanodes in water photolysis," *J. Power Sources*, vol. 181, no. 1, pp. 46–55, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.10.082.
- [10] D. Njus, P. M. Kelley, Y. Tu, and H. B. Schlegel, "Free Radical Biology and Medicine Ascorbic acid: The chemistry underlying its antioxidant properties," *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 159, no. July, pp. 37–43, 2020, doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2020.07.013.