

SINTESIS DAN KARAKTERISASI FOTOKATALIS TiO₂-Cu

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION TiO₂-Cu PHOTOCATALYST

Kapti Riyani¹, Tien Setyaningtyas, Dian Windy Dwiasi

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jenderal Soedirman

email : ¹kapti.riyani@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian ini diawali dengan pembuatan fotokatalis TiO₂-Cu dengan cara impregnasi basah dan fotodeposisi, pada perbandingan mol TiO₂ : Cu²⁺ adalah 100:0 ; 99:1 ; 98:2 ; 97:3 dan 96:4. Fotokatalis dikarakterisasi menggunakan SEM, UV-Vis DRS, FTIR dan XRD. Hasil karakterisasi menunjukkan telah berhasil dilakukan sintesis TiO₂-Cu. Dari karakterisasi SEM terlihat bahwa penambahan logam Cu akan merubah morfologi dari fotokatalis TiO₂. Berdasarkan analisis UV-Vis DRS, penambahan dopan logam Cu menurunkan energi celah pita dari TiO₂. Dari analisis XRD muncul nilai 2θ pada 29,607 dan 48,401 yang menunjukkan terbentuknya kristal monoclinic H₂Ti₃O₇. Hasil analisis FTIR menunjukkan terjadinya perubahan serapan spesifik dari TiO₂ yang menandakan terjadi perubahan struktur dari TiO₂.

Kata Kunci: Fotokatalis, Karakterisasi, Sintesis, TiO₂-Cu

ABSTRACT

This study begins with the manufacture of TiO₂ -Cu photocatalyst by means of wet impregnation and fotodeposisi, the mole ratio of TiO₂: Cu²⁺ is 100: 0; 99: 1; 98: 2; 97: 3 and 96: 4. Photocatalysts were characterized using SEM, UV-Vis DRS, FTIR and XRD. The results showed has been successfully carried out the synthesis of TiO₂-Cu. From SEM characterization shows that the addition of Cu metal will alter the morphology of TiO₂ photocatalysts. Based on analysis of UV-Vis DRS, the addition of Cu metal dopant to decrease the energy band gap of TiO₂. From XRD analysis appears 2θ value at 29.607 and 48.401 which indicates the formation of monoclinic crystal H₂Ti₃O₇. FTIR analysis results indicate a change in the specific uptake of TiO₂ indicating a change in the structure of TiO₂.

Keywords: *Characterization, Photocatalyst, Synthesis, TiO₂-Cu*

PENDAHULUAN

Titanium dioksida adalah bahan semikonduktor yang telah banyak digunakan pada berbagai aplikasi; antara lain sel surya, fotokatalis, sensor biologis dan kimia, produk kesehatan hingga pigmentasi cat. TiO₂ menjadi pilihan dalam banyak aplikasi fotokimia dan fitoelektrokimia karena biaya pembuatannya relatif murah, tersedia luas dan tidak beracun. Teknologi fotokatalisis merupakan kombinasi dari proses fotokimia dan katalis yang terintegrasi

untuk dapat melangsungkan suatu reaksi transformasi kimia. Titanium dioksida menyerap cahaya yang memiliki tingkat energi lebih tinggi dibanding tingkat energi celah pita menyebabkan elektron melompat ke pita konduksi dan meninggalkan *hole* di pita valensi. Kristal *rutil* memiliki energi celah pita 3,0 eV dan *anatase* memiliki energi celah pita 3,2 eV sehingga keduanya akan menyerap sinar ultraviolet.

Pemanfaatan fotokatalis saat ini dikembangkan untuk mendapatkan

material fotokatalis yang aktif sinar tampak sehingga bisa menggunakan sinar matahari yang sudah tersedia di alam sebagai sumber energinya, untuk itu penelitian mengenai sintesis fotokatalis TiO₂-Logam yang aktif sinar tampak perlu segera dilakukan mengingat negara Indonesia merupakan negara dengan ketersediaan sinar matahari yang melimpah, dengan pemanfaatan sinar matahari sebagai sumber energi untuk proses aktivasi fotokatalis maka akan mengurangi keterbatasan penggunaan fotokatalis TiO₂ yang selama ini harus menggunakan lampu UV sebagai sumber energinya. Salah satu kegunaan fotokatalis TiO₂ adalah sebagai katalis untuk produksi metanol dari limbah organik dengan aktivasi sinar UV. Dengan adanya dopan logam maka proses produksi metanol menggunakan fotokatalis TiO₂ akan efisien karena tidak harus menggunakan lampu UV.

Beberapa sintesis TiO₂ dengan dopan logam dapat menggeser serapan fotokatalis ke arah sinar tampak telah dilakukan, diantaranya oleh Dholam, *et.al.* (2009) TiO₂-Cr menggunakan metode RF-magnetron sputtering dan teknik sol-gel, Shi, *et.al.* (2006) TiO₂-Cr menggunakan teknik sol-gel, Vu, *et.al.* (2010) TiO₂ dengan dopan Fe³⁺, Cr³⁺ dan V⁵⁺ menggunakan teknik hidrotermal, Chen, (2011) membuat TiO₂/SiO₂ yang didopan Cr menggunakan teknik sol-gel. Song, *et.al.* (2011) melakukan sintesis TiO₂-Cu menggunakan teknik sol-gel, Popa, *et.al.* (2010) melakukan sintesis TiO₂ aerogels dengan dopan Fe, Cu dan Ce menggunakan teknik sol-gel, Segne, *et.al.* (2011) melakukan sintesis Cu-TiO₂ menggunakan teknik sol-gel. Yamashita, *et.al.* (2001) melakukan sintesis TiO₂ dengan dopan V⁺, Cr⁺, Mn⁺, Fe⁺ menggunakan metode *ionized cluster beam* (ICB). Selain dimodifikasi menggunakan dopan logam, morfologi TiO₂ perlu direformasi menjadi nanotube untuk meningkatkan luas permukaan spesifik, dengan meningkatnya luas permukaan spesifik dari fotokatalis

maka aktifitas fotokatalis akan meningkat pula (Zhang, *et.al.* 2011).

Pada penelitian ini digunakan ion logam Cu²⁺ sebagai dopan pada fotokatalis TiO₂ menggunakan metode photodeposisi dan impregnasi dengan perbandingan rasio mol TiO₂:logam 100:0, 99:1, 98:2, 97:3 dan 96:4, sehingga aktif terhadap sinar tampak. Hasil dari fotokatalis nanotube TiO₂-logam selanjutnya dikarakterisasi menggunakan SEM untuk melihat morfologi dari fotokatalis, UV-Vis DRS untuk mengetahui energi celah pita dari fotokatalis, XRD untuk analisis kristalinitas dan FTIR untuk melihat gugus fungsi pada permukaan fotokatalis yang sudah dibuat.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang diperlukan labu ukur, gelas ukur, pipet volume, beker gelas, Erlenmeyer, mortar, magnetik stirer, XRD, SEM, spektrofotometer UV-Vis DRS, furnace, autoclave, FTIR. Bahan yang digunakan adalah TiO₂, aquadest, CrCl₃, MnSO₄, ZnCl₂, NiCl₂, CoCl₂, NaOH.

Prosedur Penelitian

Pembuatan Fotokatalis TiO₂ - Logam

TiO₂-Cu dibuat dengan perbandingan mol TiO₂ : Cu yaitu 99 : 1; 98 : 2, 97:3, dan 96:4 dengan kontrol TiO₂ tanpa logam, sebagai sumber logam adalah CuCl₂. TiO₂-Cu dibuat dengan metode impregnasi basah dan fotodeposisi. Untuk metode impregnasi basah, TiO₂ dan sumber logam disuspensikan dalam aquademin, selanjutnya suspensi diletakkan dalam sonikator selama 30 menit, kemudian suspensi dipanaskan sambil distirer sampai airnya menguap, selanjutnya katalis dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 2 jam kemudian dihaluskan sampai berbentuk serbuk. Untuk pembuatan fotokatalis TiO₂-Cu dengan fotodeposisi yaitu dengan fotoreduksi ion

logam menjadi logamnya yang akan berada pada permukaan TiO₂ mempunyai beberapa tahapan. Pertama, 3,0 gram TiO₂ ditambahkan pada 100 mL air bebas mineral, pH dari suspensi TiO₂ dibuat menjadi 3 dengan penambahan asam perklorat. Kemudian sejumlah sumber logam yaitu garam logam untuk dopan ditambahkan pada suspensi TiO₂. Campuran selanjutnya disinari dengan lampu UV selama 3 jam, selanjutnya di keringkan menggunakan oven pada suhu 100 °C selama 12 jam. Padatan kering selanjutnya di gerus dalam mortar dan dikalsinasi pada suhu 400 °C selama 6 jam dalam furnace. Fotokatalis TiO₂-Cu dikarakterisasi menggunakan SEM untuk melihat morfologi dari katalis, celah pita ditentukan menggunakan DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy), gugus fungsi pada fotokatalis ditentukan dengan FTIR, kristalinitas fotokatalis dianalisis menggunakan XRD.

HASIL DAN PEMBAHASAN

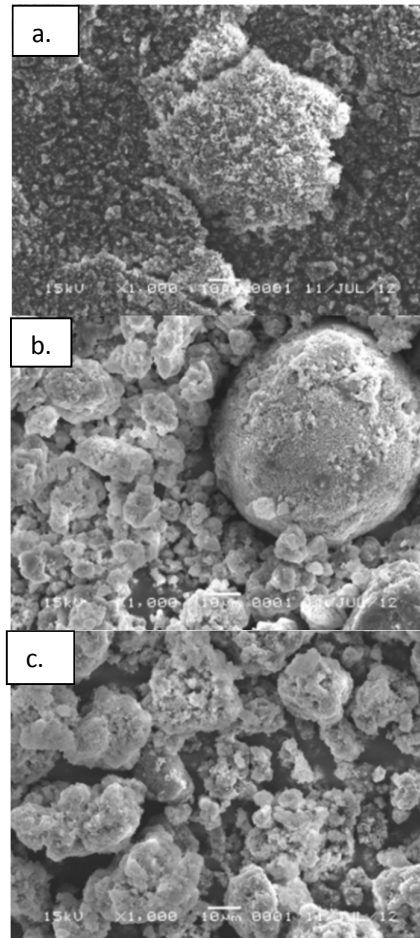
Fotokatalis TiO₂-Cu dibuat dengan metode impregnasi dan photodeposisi. Pada metode impregnasi tidak dimungkinkan Cu²⁺ tereduksi menjadi Cu⁺ atau Cu, sedangkan pada metode photodeposisi dimungkinkan terjadinya reduksi dari Cu²⁺ menjadi Cu⁺ atau Cu dikarenakan adanya tahapan penyinaran dengan lampu UV dan suhu kalsinasi yang relatif rendah yaitu 400 °C sehingga Cu²⁺ yang sudah tereduksi diharapkan tidak akan teroksidasi kembali, sehingga pada fotokatalis terdapat tembaga dalam berbagai bilangan oksidasi.

Fotokatalis TiO₂-Cu yang telah dibuat dikarakterisasi menggunakan SEM untuk mengetahui apakah terjadi perubahan morfologi dari fotokatalis, FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada permukaan fotokatalis, XRD untuk mengetahui kristalinitas dari fotokatalis dan Spektrofotometer UV-Vis

DRS untuk mengetahui energi celah pita dari fotokatalis.

Karakterisasi SEM

Morfologi fotokatalis TiO₂ hasil SEM dapat dilihat pada **Gambar 1**.



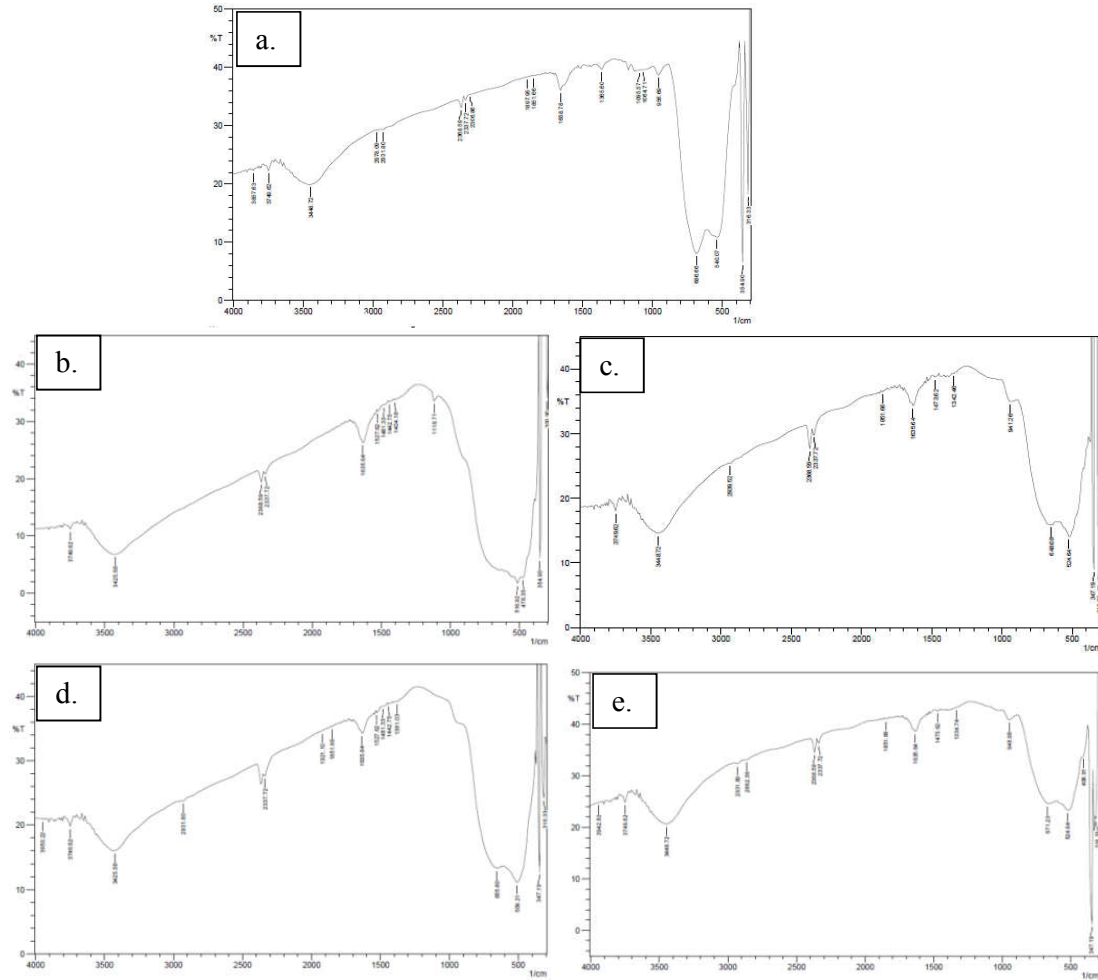
Gambar 1. Hasil SEM fotokatalis
(a) TiO₂ Merch
(b) TiO₂-Cu photodeposisi
(c) TiO₂-Cu impregnasi

Berdasarkan **Gambar 1** terlihat bahwa morfologi fotokatalis TiO₂ setelah dilakukan penambahan logam mengalami perubahan, dimana penambahan Cu akan mengakibatkan aglomerasi dengan struktur yang tidak seragam. Pada metode photodeposisi ukuran partikel terlihat tidak seragam sedangkan fotokatalis yang dibuat dengan metode impregnasi terlihat mempunyai ukuran yang lebih seragam.

Karakterisasi FTIR

Hasil spektra FTIR pada fotokatalis TiO₂ Merch dan TiO₂ yang dibuat dengan

metode photodeposisi pada berbagai perbandingan TiO₂:Cu dapat dilihat pada **Gambar 2**.



Gambar 2. Spektra FTIR (a) TiO₂ Merch; TiO₂-Cu dengan metode photodeposisi dengan perbandingan TiO₂:Cu (b) 9:1 (c) 98:2 (d) 97:3 (e) 96:4

Dari **Gambar 2**, terlihat bahwa pada TiO₂ Merch muncul serapan spesifik untuk anatase terlihat pada daerah 686 cm⁻¹ dan 540 cm⁻¹ dimana merupakan struktur Ti-O-Ti. Serapan pada 3448,72 cm⁻¹ menunjukkan stretching -OH dari Ti-OH pada permukaan TiO₂ dan molekul air, serapan pada 1658,78 menunjukkan -OH bending dari Ti-OH pada permukaan TiO₂ dan molekul air yang teradsorbsi katalis (Zhou, *et al.* 2012).

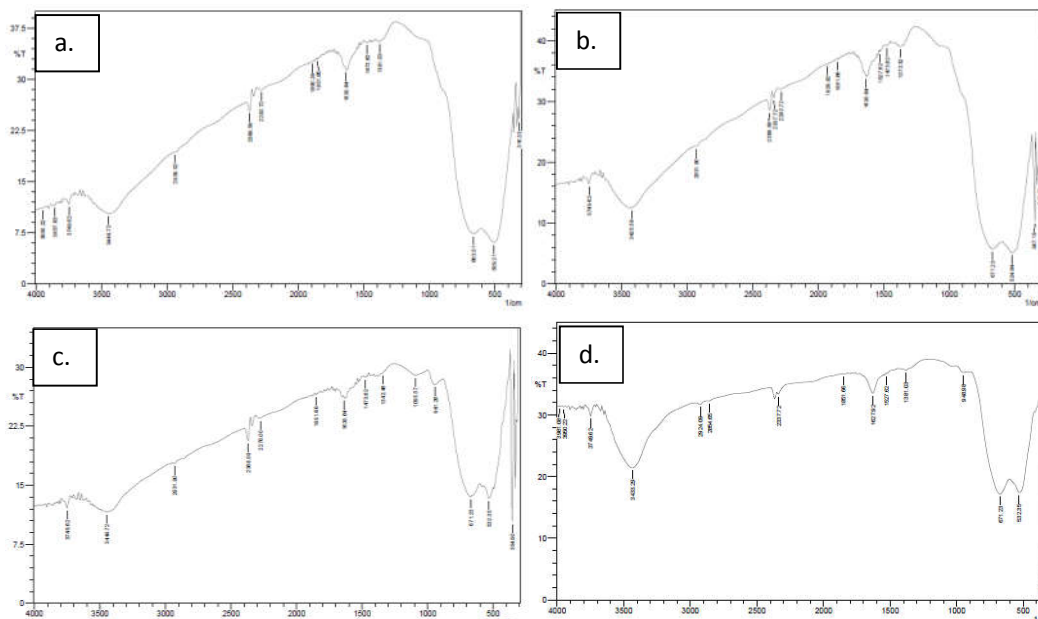
Serapan spesifik TiO₂ pada daerah 600-700 cm⁻¹ (Songkhum, 2011) berubah dengan penambahan logam. Terdapat

spesies oksigen aktif O₂⁻ pada pita 1118.71 cm⁻¹ (Yi-De, 1999) pada perbandingan 99:1. Spesi Cu²⁺ mulai terlihat pada perbandingan 99:2 dengan pita serapan pada 940-953 cm⁻¹ (Silim, 2005). Serapan spesifik untuk TiO₂ terlihat berkurang dengan penambahan logam. Dengan penambahan logam, terjadi peningkatan serapan Ti-OH dan air teradsorbsi yang ditunjukkan oleh serapan pada 3448 cm⁻¹ yang menunjukkan stretching -OH dari Ti-OH pada permukaan TiO₂ dan molekul air, serapan pada 1658,78 menunjukkan -OH bending dari Ti-OH pada permukaan

TiO₂ dan molekul air yang teradsorpsi oleh katalis (Zhou, *et.al.* 2012). Banyaknya molekul air yang teradsorpsi diharapkan aktifitas fotokatalis akan meningkat.

Hasil spektra FTIR pada fotokatalis yang dibuat dengan metode impregnasi dapat dilihat pada Gambar 3. Serapan spesifik TiO₂ pada daerah 600-700 cm⁻¹ (Songkhum, 2011) berubah dengan penambahan logam. Spesi Cu²⁺ mulai terlihat pada perbandingan 97:3 dengan pita serapan spesifik pada daerah 940-953 cm⁻¹. Mulai perbandingan 99 : 1 muncul serapan pada 147,62 cm⁻¹ dimana

menunjukkan serapan spesifik untuk Cu₂O. Dengan penambahan logam, terjadi peningkatan serapan Ti-OH dan air teradsorpsi yang ditunjukkan oleh serapan pada 3448 cm⁻¹ yang menunjukkan stretching -OH dari Ti-OH pada permukaan TiO₂ dan molekul air, serapan pada 1658,78 menunjukkan -OH bending dari Ti-OH pada permukaan TiO₂ dan molekul air yang teradsorpsi oleh katalis (Zhou, *et.al.* 2012). Banyaknya molekul air yang teradsorpsi diharapkan aktifitas fotokatalis akan meningkat.



Gambar 3. Spektra FTIR TiO₂-Cu dengan metode impregnasi pada perbandingan TiO₂:logam (a) 99:1 (b) 98:2 (c) 97:3 (d) 96:4

Karakterisasi UV-Vis DRS

Karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis DRS digunakan untuk mengetahui energi celah pita dari fotokatalis yang dihasilkan. Dari hasil perhitungan didapatkan energi celah pita untuk masing-masing fotokatalis seperti terlihat pada Tabel 1.

Dari data pada **Tabel 1.** terlihat bahwa penambahan dopan logam akan mempengaruhi energi celah pita dari fotokatalis TiO₂. Secara umum

penambahan dopan tembaga akan menurunkan energi celah pita dari fotokatalis. Energi celah pita yang kecil dari fotokatalis TiO₂-Cu diharapkan dapat aktif pada sinar tampak untuk melakukan proses fotokatalisis sehingga akan mengurangi keterbatasan penggunaan fotokatalis TiO₂ yang hanya bisa aktif pada sinar UV. Sinar tampak banyak terdapat pada sinar matahari sehingga bisa memanfaatkan sinar matahari sebagai sumber energi untuk proses fotokatalisis.

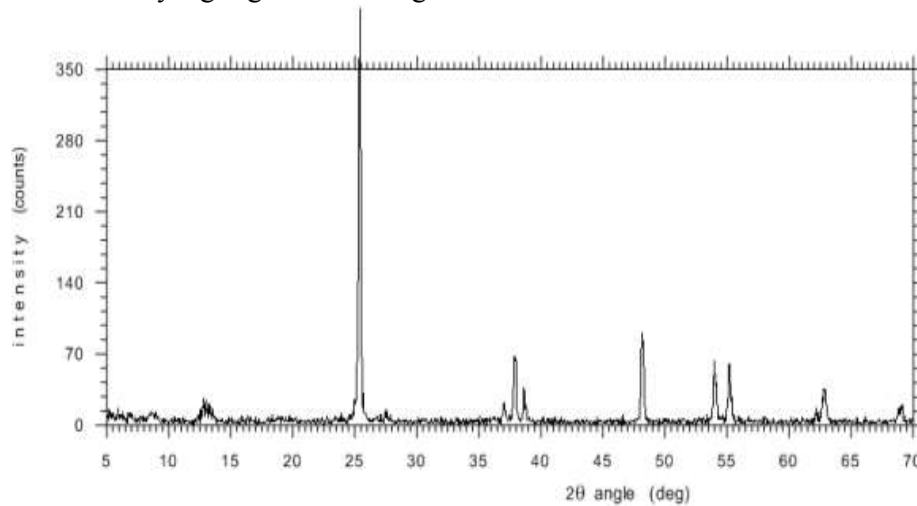
Tabel 1. Energi celah pita TiO₂ dan TiO₂-Cu

Katalis	Energi Celah Pita (eV)	
	Metode Photodeposisi	Metode Impregnasi
TiO ₂ Merch	3,43	3,43
TiO ₂ -Cu (99:1)	2,52	2,85
TiO ₂ -Cu (98:2)	2,25	2,79
TiO ₂ -Cu (97:3)	2,37	2,60
TiO ₂ -Cu (96:4)	2,35	2,49

Karakterisasi XRD

Karakterisasi XRD dilakukan untuk mengetahui kristalinitas dari fotokatalis yang dihasilkan. Dari hasil karakterisasi untuk TiO₂ Merch yang digunakan sebagai

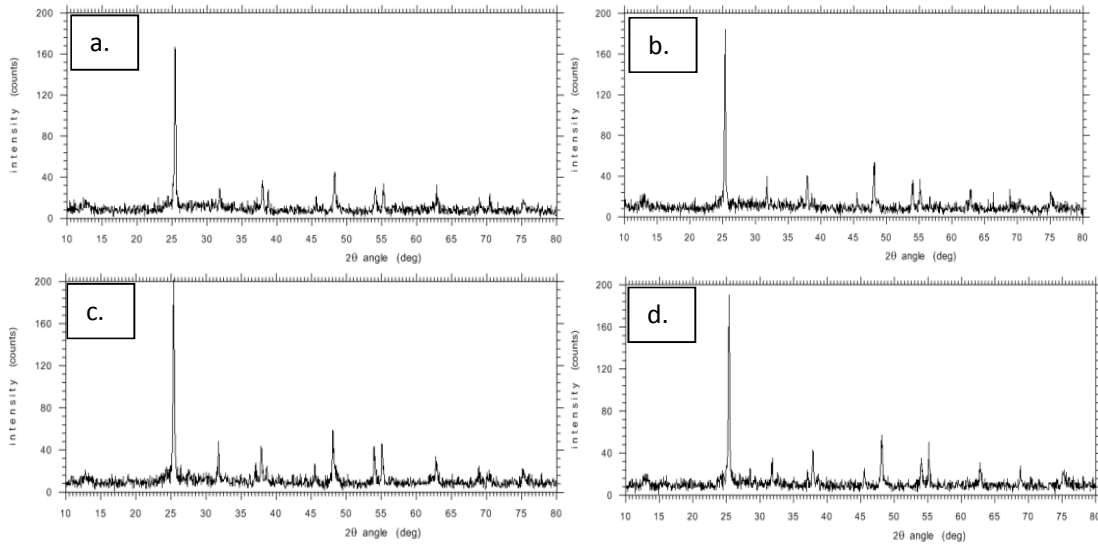
sumber TiO₂, seperti terlihat pada **Gambar 4** terlihat nilai 2θ yang muncul pada 25,395; 48,162; 53,977; 55,182; 62,204; 62,816 dan 68,863 menunjukkan bahwa TiO₂ Merch merupakan kristal anatase.

**Gambar 4.** Karakterisasi XRD TiO₂ Merch

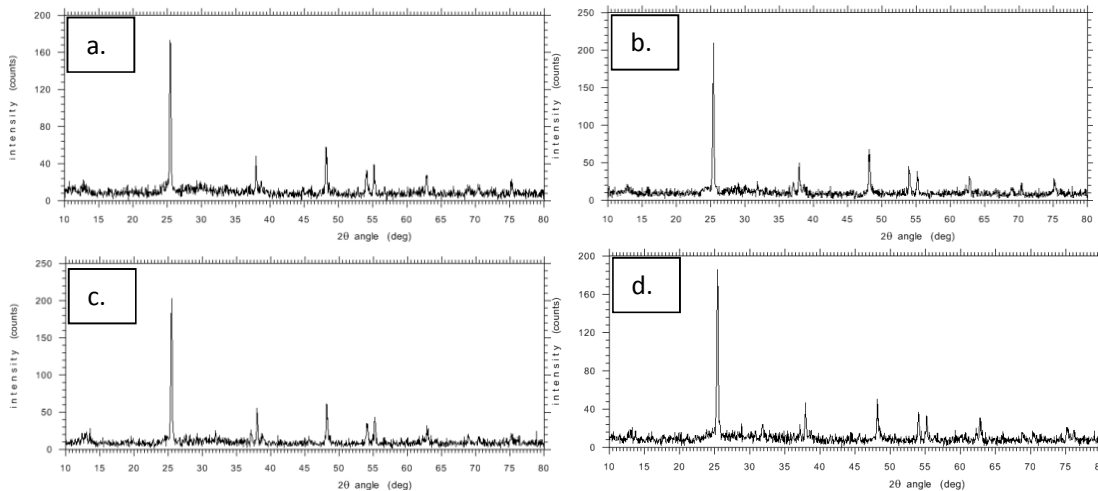
Hasil karakterisasi XRD terhadap fotokatalis yang dibuat dengan metode photodeposisi terlihat pada Gambar 5, dimana terlihat nilai 2θ pada 38,833 menunjukkan Cu sebagai CuO. 2θ pada 61,075 dan 42,920 spesifik untuk Cu₂O. Pada komposisi 98:2 mulai muncul peak spesifik untuk logam Cu yaitu pada 73,859. Dari hasil tersebut maka proses photodeposisi dimana dilakukan penyinaran menggunakan lampu UV dengan media dikondisikan pada pH 3 yang bertujuan untuk mereduksi Cu²⁺ sehingga dapat digunakan untuk mendapatkan dopan logam dalam bilangan oksidasi yang berbeda-beda dan

diharapkan dengan keberagaman bilangan oksidasi tersebut maka aktifitas fotokatalis akan semakin meningkat.

Hasil karakterisasi XRD terhadap fotokatalis yang dibuat dengan metode impregnasi terlihat pada Gambar 6, dimana TiO₂ terlihat sebagai kristal anatase, rutile dan brookite. TiO₂ anatase terlihat pada peak $2\theta = 25,432; 48,171; 55,187; 62,835$. TiO₂ brookite muncul pada $2\theta = 35,967$. TiO₂ rutile muncul pada $2\theta = 44,768; 52,815$. Sedangkan logam Cu sebagai dopan pada metode impregnasi terdeteksi sebagai CuO pada peak 2θ 35,967 dan 38,702. Untuk spesi Cu₂O dan logam Cu tidak terdeteksi.



Gambar 5. Karakterisasi XRD untuk TiO₂-Cu dengan metode photodeposisi dengan perbandingan TiO₂:Cu (a) 99:1 (b) 98:2 (c) 97:3 (d) 96:4



Gambar 6. Karakterisasi XRD untuk TiO₂-Cu dengan metode impregnasi dengan perbandingan TiO₂:Cu (a) 99:1 (b) 98:2 (c) 97:3 (d) 96:4

KESIMPULAN

Berdasarkan dari hasil penelitian maka dapat disimpulkan bahwa TiO₂-Cu dapat disintesis dengan metode impregnasi dan photodeposisi. Karakterisasi TiO₂-Cu menggunakan SEM terlihat adanya perubahan morfologi dari TiO₂. Karakterisasi XRD muncul nilai 2θ pada 29,607 dan 48,401 yang menunjukkan terbentuknya kristal monoclinic H₂Ti₃O₇. Penambahan logam Cu pada fotokatalis TiO₂ secara umum menurunkan energi

celah pita TiO₂ dari 3,48 eV hingga paling kecil untuk TiO₂-Cu (98:2) dengan metode photodeposisi sebesar 2,25 eV sehingga dimungkinkan TiO₂-Cu dapat aktif pada sinar tampak. Dari data FTIR menunjukkan bahwa penambahan ion logam Cu menunjukkan peningkatan daya adsorpsi terhadap air sehingga dimungkinkan akan meningkatkan aktifitas fotokatalitik dari TiO₂.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen, R, and Huating Liu, 2011, Preparation of Cr-doped TiO₂/SiO₂ Photocatalysts and their Photocatalytic Properties, *J. Chin. Chem. Soc.*, 58(6), 1-8
- Dholam, R, N. Patel, M. Adami, A. Miotello, 2009, Hydrogen Production by Photocatalytic Water-Splitting Using Cr- or Fe-doped TiO₂ Composite Thin Films Photocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5337 – 5346
- Popa M, Emil Indrea, Petru Pascuta, Veronica Cosoveanu, Ionel Catalin Popescu and Virginia Danciu, 2010, Fe, Ce and Cu Influence on Morpho-Structural and Photocatalytic Properties of TiO₂ Aerogels, *Rev. Roum. Chim*, 55 (7), 369-375
- Yi-Shongkum, P dan J. Tantirungrotechai, 2011, Synthesis of Nitrogen and Iron (III) Co-Doped TiO₂ for Photodegradation of Methyl Orange Dyes, *Pure and Applied Chemistry International Conference*, 437-439
- Shi, J.Y, W. H. Leng*, W. C. Zhu, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, 2006, Electrochemically Assisted Photocatalytic Oxidation of Nitrite over Cr-Doped TiO₂ under Visible Light, *Chem. Eng. Technol.*, 29, No. 1, 146-154
- Segne T.A, Siva Rao Tirukkavalluri and Subrahmanyam Challapalli, 2011, Studies on Characterization and Photocatalytic Activities of Visible Light Sensitive TiO₂ Nano Catalysts Co-doped with Magnesium and Copper, *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 1(3): 84-103
- Silim, H.A., (2005) FTIR Spectroscopy and Structure of the Binary Glass Cu₂O-MoO₃ System, *Egypt. J. Solids*, 28, 1, 15-23
- Song S, Bao Jun, Gao Chen, and Ding Jianjun, 2011, Photocatalytic degradation of gaseous o-xylene over M-TiO₂ (M=Ag, Fe, Cu, Co) in different humidity levels under visible-light irradiation: Activity and kinetic study, *Rare Metals*, Vol. 30, 147-152
- Vu, A.T, Quoc Tuan Nguyen, Thi Hai Linh Bui, Manh Cuong Tran, Tuyet Phuong Dang, Thi Kim Hoa Tran, 2010, Synthesis and Characterization of TiO₂ Photocatalyst Doped by Transition Metal Ion (Fe³⁺, Cr³⁺ and V⁵⁺), *Adv. Nat. Sci.: Nanosci, Nanotechnol*, 1, 015009, 1-4
- Yamashita, H, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, F. Goto, M. Ishida, T. Sasaki and M. Anpo, 2001, Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: metal ion-implantation and ionized cluster beam method, *J. Synchrotron Rad.* 8, 569-571
- Yi-De, Xu; Yu Lin, Guo Xie-Xian, 1999, An In Situ FTIR Study on the Interaction And Reaction of CH₄ and O₂ With The Surface of SrO-La₂O₃/CaO Catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 8, 1, 18-34
- Zhou, Xian-Tai, Hong-Bing Ji dan Xing-Jiao Huang, 2012, Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Metalloporphyrins Supported on TiO₂ Degussa P25, *Molecules*, 17, 1149-1158
- Zhang, S. Feng Peng, Hongjuan Wang, Hao Yu, Shanqing Zhang, Jian Yang, Huijun Zhao, 2011, Electrodeposition preparation of Ag loaded N-doped TiO₂ nanotube arrays with enhanced visible light photocatalytic performance, *Catalysis Communications*, 12(8), 689-693