

Sintesis Dan Karakterisasi Nanopartikel Fotokatalis TiO_2 Dengan *Doping* Tembaga Dan Sulfur Serta Alikasinya Pada Degradasi Senyawa Fenol

Abdul Haris, Didik Setiyo Widodo, Rahmad Nuryanto

Laboratorium Kimia Analitik, Jurusan Kimia FSM, Universitas Diponegoro Jl. Prof. Soedarto SH, Kampus Tembalang, Semarang 50275 (Telepon/fax 024-7474754)

ABSTRACT

Research on synthesis of copper and sulfur-doped TiO_2 with sol-gel method has been done. The study was followed by product characterization with XRD and DR UV-Vis spectroscopy. Photocatalist Cu-S TiO_2 has been applied in degradation of phenol initiated by energy sources. Cu-S TiO_2 synthesis was performed in one reaction step with TiCl_4 as precursor, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and H_2SO_4 . Calcination step follows in 450°C within 4 hours. The method result in nanocrystallin anatase material of Cu-S TiO_2 of 8.77 nm in size whose band gap of 1.9 eV decrease from former value of 3.2 eV. By the energy level, photocatalytic proces might be conducted after initiating the material with sun light exposure. Evaluation of the Cu-S TiO_2 capability in degrading phenol concentration show that after initiating with UV, visible, and sun light within 6 hours the treatment result in decreasing of phenol concentration by 84.24%, 83.74% and 66.26%, respectively.

Keywords: Synthesis, characterization, TiO_2 , Cu-S TiO_2 , phenol/FC

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis fotokatalis TiO_2 dengan *doping* tembaga dan sulfur dengan metode sol gel dan karakterisasinya menggunakan X-RD dan DR UV-Vis. Fotokatalis Cu-S TiO_2 terhasil diaplikasikan pada degradasi senyawa fenol menggunakan berbagai energi foton.

Sintesis Cu-S TiO_2 dilakukan dalam satu tahap reaksi menggunakan prekursor TiCl_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 dan kalsinasi dilakukan pada suhu 450°C selama 4 jam.

Dari hasil sintesis diperoleh partikel nanokristalin anatase Cu-S TiO_2 dengan ukuran kristal 8,77 nm, dan menurunkan *band gap* TiO_2 anatase dari 3,2 eV menjadi 1,9 eV sehingga dapat diaplikasikan pada sinar matahari. Dari uji fotokatalisis pada degradasi senyawa fenol pada sinar UV, sinar tampak dan sinar matahari selama 6 jam, berturut turut diperoleh penurunan konsentrasi fenol sebesar 84,24%, 83,74% dan 66,26%.

Kata kunci : sintesis, karakterisasi, TiO_2 , Cu-S TiO_2 , fenol

PENDAHULUAN

Titanium dioksida anatase merupakan fotokatalis memiliki *band gap* 3,2 eV yang efektif diaplikasikan pada sinar UV. *Doping* pada semikonduktor fotokatalis TiO_2 menjadi salah satu cara untuk meningkatkan penyerapan sinar pada daerah panjang gelombang sinar tampak (Hamadani, dkk., 2010).

Metode sol gel merupakan salah satu metode yang sering digunakan untuk mensintesis TiO_2 yang *didoping* dengan logam dan non logam. Metode ini memungkinkan untuk mengontrol beberapa parameter dengan proses reaksinya yang relatif lambat, antara lain homogenitas

komposisi, ukuran butir, morfologi partikel dan porositas (Venkatachalam, dkk., 2007).

Pada penelitian ini dikembangkan sintesis fotokatalis TiO_2 dengan *doping* tembaga dan belerang yang dikarakterisasi menggunakan XRD dan Spektrofotometer DR *UV-Visible*. *Doping* logam transisi dan non logam pada TiO_2 dapat memodifikasi struktur elektroniknya secara efektif dan mampu menggeser penyerapannya pada tingkat energi yang lebih rendah (Yang, dkk., 2007). Fotokatalis TiO_2 yang *didoping* Cu-S memiliki akitivitas yang lebih tinggi jika dibandingkan TiO_2 tanpa *doping*, dalam mendegradasi senyawa organik (Hamadani, dkk., 2010). Dalam penelitian Hussain (2012)

menginformasikan bahwa *doping* Cu pada S-TiO₂ dapat menurunkan energi *band gap* sehingga dapat diaplikasikan pada daerah sinar tampak. Pada penelitian ini fotokatalis Cu-S TiO₂ terhasil diaplikasikan pada proses degradasi fenol pada berbagai energi foton.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan: TiCl₄ (Merck), 2-propanol (Merck), Cu(NO₃)₂.3H₂O (Merck), H₂SO₄ 98% (Merck), NH₃ 25% (Merck), senyawa fenol, aquadest

Alat: Alat-alat gelas, *Magnetic stirrer*, Neraca Digital (Ohaus PA214 Pioneer), Oven, Furnace (Naberthem), XRD, Spektrofotometer DR UV-Visible lampu UV-C, lampu tungsten

Prosedur Penelitian:

Tahap pembuatan Cu-S TiO₂ yaitu TiCl₄ ditambahkan 2 propanol dengan cara meneteskan sedikit demi sedikit sambil dilakukan pengadukan selama 30 menit. Larutan tersebut selanjutnya ditambahkan NH₄OH dengan pengadukan selama 1 jam hingga terbentuk sol warna putih kemudian diikuti dengan penambahan H₂SO₄ dan Cu(NO₃)₂.3H₂O tetes demi tetes sambil diaduk selama 6 jam sampai terbentuk gel. Gel kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 80-100°C selama 24 jam dan selanjutnya dikalsinasi pada suhu 450°C selama 4 jam. Padatan Cu-S TiO₂ kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD, dan Spektrofotometer Difus Reflektansi UV-Visible (Spektrofotometer DR UV-Visible).

Uji Fotodegradasi senyawa fenol

Reaksi fotodegradasi fenol dilakukan di dalam reaktor dengan penyinaran lampu UV-C, lampu tungsten dan dilakukan dengan sinar matahari pada siang hari. Sebanyak 25 mL fenol 100 ppm disiapkan dalam erlenmeyer dengan ditambahkan sejumlah tertentu fotokatalis Cu-S TiO₂. Penurunan konsentrasi fenol dibandingkan dengan fotokatalis TiO₂ dengan variasi waktu penyinaran dari 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4jam, 5 jam, 6 jam.

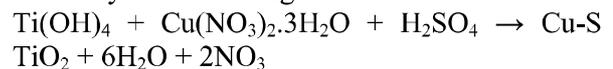
HASIL DAN PEMBAHASAN Sintesis Fotokatalis Cu-S TiO₂

Sintesis fotokatalis Cu-S TiO₂ dilakukan dalam satu tahap sintesis menggunakan metode sol gel. Reaksi pelarutan TiCl₄ dalam 2-propanol adalah: TiCl₄ + (CH₃)₂CHOH → Ti(OCH(CH₃)₂)₄ + 4HCl

Pada proses hidrolisis ini ditambahkan NH₄OH untuk meningkatkan pH hingga 3-4 akan terbentuk spesi sol logam hidroksida dalam reaksi:



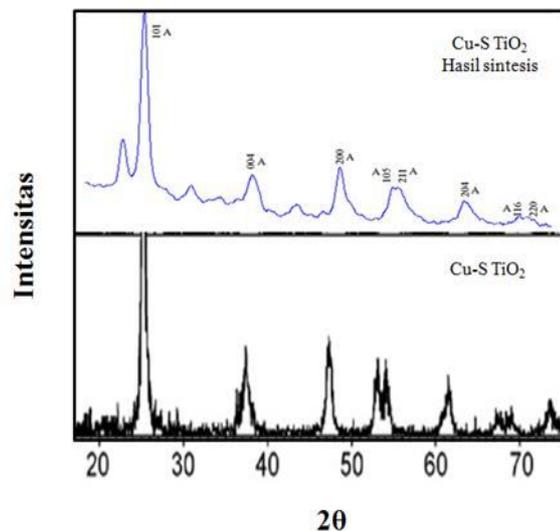
Doping tembaga dan sulfur yang ditambahkan masing-masing sebanyak 6% dan 1% dari berat total Cu-S TiO₂. Pada proses ini terjadi reaksi kondensasi membentuk gel. Proses berikutnya adalah *aging* dilanjutkan proses pemanasan dalam oven selama 24 jam pada suhu 80-100°C. Kalsinasi dilakukan pada suhu 450°C selama 4 jam. Proses kalsinasi ini menghasilkan serbuk halus Cu-S TiO₂ berwarna hijau keabu-abuan. Reaksinya adalah sebagai berikut



Karakterisasi Fotokatalisis

X-Ray Diffraction (XRD)

Hasil difraktogram sinar X dianalisis menggunakan aplikasi Match! dan membandingkannya dengan data dalam JCPDS yang menunjukkan bahwa struktur kristal yang terbentuk adalah TiO₂ anatase.



Gambar 1. Difraktogram Cu-S TiO₂

Ukuran kristal dari sampel bisa dihitung secara

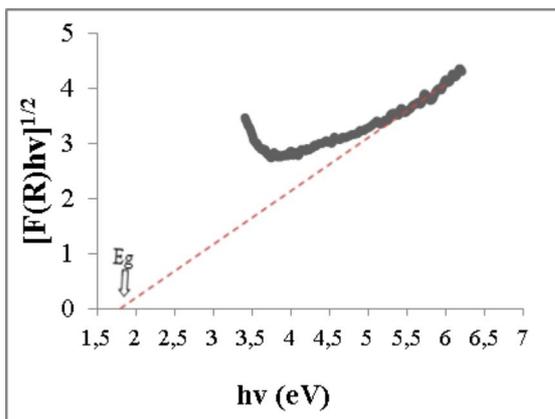
kuantitatif menggunakan metode Scheerer melalui persamaan:

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

Dengan k adalah konstanta sebesar 0,89; λ adalah panjang gelombang sumber sinar X (dalam hal ini Cu $K\alpha$ sebesar 0,15418 nm), dan β adalah setengah lebar puncak difraksi (FWHM) dalam satuan radian. Nilai β yang adalah nilai puncak maksimum yang dimiliki puncak anatase pada 2θ 25,28° yaitu sebesar 0,97010° dan didapatkan ukuran kristal sebesar 8,77 nm.

Spektrofotometer Difus Reflektansi UV-Visible

Besarnya energi *band gap* yang dihasilkan dari proses *doping* dapat diketahui melalui persamaan Kubelka-Mulk adalah sebesar 1,9 eV mampu menurunkan energi *band gap* dari TiO₂ yang pada umumnya memiliki *band gap* 3,2 eV.



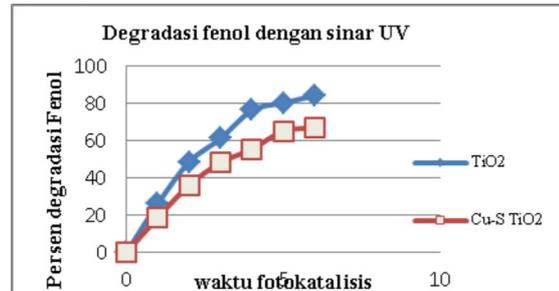
Gambar 2. Kurva $[F(R)hv]^{1/2}$ vs hv untuk menentukan energi *band gap*

Dengan *band gap* 1,9 eV dapat diaplikasi pada panjang gelombang dengan *range* yang lebih lebar sehingga mampu diaplikasikan pada daerah sinar tampak.

Proses Fotodegradasi Fenol

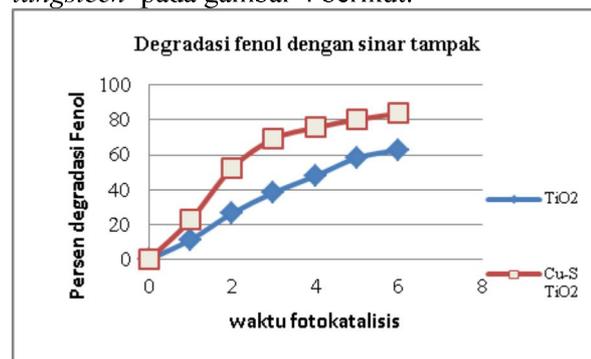
Bila energi foton yang sesuai dikenai pada fotokatalis maka elektron pada pita valensi akan mengabsorpsi energi foton yang mengakibatkan elektron tereksitasi, dan berpindah ke pita konduksi. Terbentuknya *hole* (muatan positif) pada pitavalensi (h^+) di permukaan TiO₂ mampu mengoksidasi OH dan molekul air menghasilkan OH•. Radikal hidroksil merupakan oksidator yang memiliki potensial yang cukup

besar yaitu 2,8 V, sehingga mampu mengoksidasi berbagai senyawa organik termasuk senyawa fenol. Persen penurunan degradasi fenol menggunakan fotokatalis Cu-S TiO₂ dan TiO₂ dengan penyinaran sinar UV tertera pada gambar 3 berikut.



Gambar 3. Persen penurunan degradasi fenol menggunakan fotokatalis Cu-S TiO₂ dan TiO₂ dengan penyinaran sinar UV

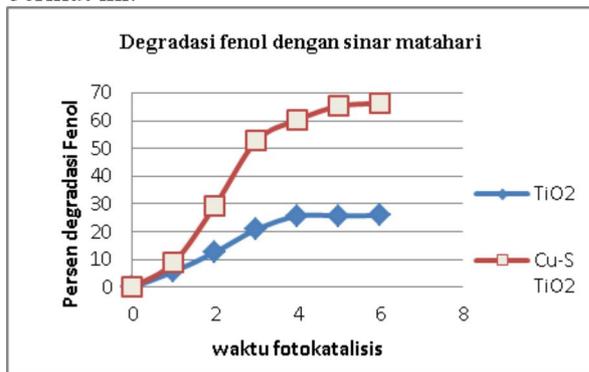
Dari gambar di atas dapat dijelaskan penggunaan sinar UV pada fotokatalis TiO₂ memiliki aktivitas yang lebih tinggi dalam mendegradasi fenol bila dibandingkan Cu-S TiO₂. Pada penggunaan fotokatalis TiO₂ maupun Cu-S TiO₂ dengan penyinaran UV-C menjadikan elektron tereksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi. Akan tetapi pada fotokatalis yang memiliki *band gap* lebih kecil kemungkinan *hole* dan elektron untuk berekombinasi juga lebih besar (Alftozi, 2010), sehingga kinerja katalis Cu-S TiO₂ lebih rendah dari pada TiO₂. Sedangkan aplikasi pada sinar *tungsteen* pada gambar 4 berikut:



Gambar 4. Persen penurunan degradasi fenol menggunakan fotokatalis Cu-S TiO₂ dan TiO₂ dengan penyinaran sinar tampak

Sinar tampak (*tungsteen*) yang mempunyai energi foton yang lebih rendah pada UV tidak mampu mengeksitasi elektron pada TiO₂ yang memiliki energi *band gap* yang lebih besar. Semakin sedikitnya jumlah *hole* pada pita valensi dan

elektron pada pita konduksi maka semakin sedikit pula fenol yang teroksidasi. Oleh karena itu pada sinar *tungsteen* fotokatalis TiO_2 memiliki aktivitas yang lebih rendah dari pada Cu-S TiO_2 yang memiliki energi *band gap* yang hampir sama besarnya dengan energi foton yang diberikan oleh sinar *tungsteen*. Perilaku penyinaran dengan sinar matahari hampir mirip dengan sinar *tungsten* tertera pada gambar berikut ini.



Gambar 5. Persen penurunan degradasi fenol menggunakan fotokatalis Cu-S TiO_2 dan TiO_2 dengan penyinaran sinar UV

Pada penyinaran dengan sinar matahari hanya berkisar 4-5 % yang merupakan sinar UV sehingga hanya sedikit partikel fotokatalis TiO_2 yang tereksitasi, sedangkan pada katalis Cu-S TiO_2 yang dapat bekerja pada daerah tampak akan lebih banyak partikel fotokatalis yang tereksitasi sehingga *hole* (muatan positif) pada pita valensi (h^+) di permukaan TiO_2 yang terbentuk semakin banyak sehingga meningkatkan terbentuknya OH^\bullet . sehingga senyawa fenol yang terdegradasi semakin banyak.

KESIMPULAN

1. Telah berhasil disintesis nanokristalin Cu-S TiO_2 dengan ukuran kristal 8,77 nm dan *band gap* 1,9 eV sehingga mampu diaplikasikan pada daerah sinar tampak.
2. Dari uji fotokatalisis pada degradasi senyawa fenol pada sinar UV, sinar tampak dan sinar matahari selama 6 jam, berturut turut diperoleh penurunan konsentrasi fenol sebesar 84,24%, 83,74% dan 66,26%.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Choudhury, B., Dey, M., dan Choundhury, A., 2013, Defect Generation, d-d-Transition, and Band gap Reduction in Cu-doped TiO_2 Nanoparticles, *International Nano letter*, Vol 3:25
- [2] Hamadiani, M., Vanani R.A., dan Majedi, A., 2010, Synthesis, Characterization And Effect of Calcination Temperature on Phase Transformation and Photocatalytic Activity of Cu,S-codoped TiO_2 Nanoparticles, *Applied Surface Scienc*, 256,1873-1844
- [3] Hussain, S.T., Mazhar, M., Siddiq, A., Javid, A., dan Siddiq, M., 2012, Cu-S Coped TiO_2 NanoPhotocatalyst for the Degradation of Environmental and Industrial Pollutants, *Catalysis Journal*, 5, 21-30, Pakistan
- [4] Khan, M. A., Jung, H.T., dan Yang, O.B., 2006, Synthesis and Characterization of Ultrahigh Crystalline TiO_2 Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, Vol 110 pp 6626-6630
- [5] Sahu, M., dan Biswas, P., 2011, Single Step Processing of Coper Doped Titania Nano Material in Flame Aerosol Reactor, *Nanaoscale Res Left*, Vol. 6 pp 441
- [6] Yang, X., Cao, C., Hohn, K., Erickson, L., Maghrang, R., Hamal, D., dan Klabunde, K., 2007, Highly visible-light active C- and V-doped TiO_2 for degradation of acetaldehyde, *J. Catal.*, Vol 252 pp 296-302
- [7] Venkatachalam, N., Palanichamy, M., dan Murugesan, V., 2007, Sol Gel Preparation and Characterization Of Alkaline Earth Metal Doped Nano TiO_2 : efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *J. Mol. Catal. A*. 273, 177–185