

Fotokatalis Ni-N-TiO₂ untuk Degradasi Metilen Biru

Sigit Priatmoko¹, Sri Wahyuni²

**¹Program Studi Pendidikan Kimia, FMIPA,
Universitas Negeri Semarang**

**²Program Studi Kimia, FMIPA,
Universitas Negeri Semarang**

Email: sigitwarsono65@mail.unnes.ac.id

Abstrak

Sintesis dan karakterisasi material fotokatalis Ni-N-TiO₂ menggunakan metode sol gel telah dilakukan. Tujuan riset untuk mempelajari pengaruh doping Ni dan N terhadap TiO₂ dan uji aktivitasnya untuk degradasi metilen biru. Sintesis dilakukan dengan memvariasi suhu kalsinasi, persen mol Ni dan N. Variasi suhu kalsinasi dilakukan pada suhu 400°C; 500°C dan 600°C, variasi persen mol Ni dan persen mol N adalah 2,5%; 5% dan 10%. Sampel hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, DR-UV, FTIR, SEM-EDX dan hasil uji aktivitas degradasi metilen biru dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis. Hasil analisis XRD menunjukkan fasa anatase pada suhu 450°C pada puncak-puncak 25,35°; 38,62°; 48,09°; 55,12°; 62,75° dengan ukuran partikel masing-masing 8,48 nm; 12,1 nm dan 14,18 nm. Hasil karakterisasi DR-UV menunjukkan bahwa peningkatan persen mol Ni menurunkan nilai *band gap* TiO₂, sedangkan untuk doping N terjadi hal sebaliknya. Untuk doping ganda Ni dan N, peningkatan salah satu dopan meningkatkan nilai *band gap* TiO₂. Hasil karakterisasi FTIR menunjukkan serapan utama pada daerah 500–900 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi ulur Ti-O, serta 407,63 cm⁻¹ dan 1473,62 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi Ti-N dan N-O. Uji aktivitas fotokatalisis Ni-N-TiO₂ menunjukkan waktu optimum degradasi pada menit ke 60 dengan persentase degradasi 60,15%.

Kata Kunci: doping Ni, fotokatalis, metilen biru, N, TiO₂

A. Pendahuluan

Ketersediaan sinar matahari di Indonesia sangat melimpah dan sebagian besar adalah sinar tampak, sedangkan sinar UV hanya terdapat sekitar 3–4 % saja. Pemanfaatan fotokatalis saat ini dikembangkan untuk mendapatkan material fotokatalis yang aktif pada sinar tampak sehingga bisa menggunakan sinar matahari yang sudah tersedia di alam sebagai sumber energinya.

Fotokatalisis didefinisikan sebagai kombinasi proses fotokimia dan katalis, yaitu proses transformasi kimia yang menggunakan foton sebagai sumber energi dan katalis untuk mempercepat laju transformasi. Proses tersebut didasarkan pada kemampuan ganda suatu material semikonduktor (seperti TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS) untuk menyerap foton dan melakukan reaksi transformasi antarmuka material secara simultan (Slamet, 2012). Fotokatalis TiO_2 merupakan semikonduktor yang memiliki berbagai keunggulan, antara lain kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, ketersediaan yang melimpah di alam, dan harga yang relatif murah. Sebagai zat semikonduktor, TiO_2 memiliki energi celah pita yang lebar sehingga hanya memiliki efisiensi fotokatalitik sebesar 5% dari energi matahari (Effendi, 2012). Agar penggunaan energi matahari dapat efektif, maka perlu dilakukan usaha untuk memperkecil energi celah pita dengan cara memodifikasi permukaan TiO_2 .

Upaya untuk merekayasa TiO_2 menjadi lebih baik adalah dengan memodifikasi TiO_2 melalui metode doping dan impregnasi. Metode impregnasi merupakan metode penyisipan dopan pada struktur kristal TiO_2 yang telah terbentuk, yang dilakukan dengan cara mengganti sebagian atom Ti yang terdapat pada struktur TiO_2 dengan atom lain. Metode doping tidak dilakukan dengan menyisipkan dopan pada TiO_2 yang telah terbentuk, tetapi dengan menyisipkan dopan pada struktur TiO_2 yang terbentuk dari awal. Metode ini lebih dipilih dibandingkan

metode impregnasi karena distribusi dopan pada struktur TiO₂ dapat lebih merata dan homogen. Penyisipan dopan pada struktur TiO₂ yang terbentuk dari awal ini dimungkinkan akan menghasilkan struktur kristal yang lebih tertata sehingga memiliki sifat kristal yang lebih baik.

Doping non logam yang umumnya ditambahkan pada TiO₂ adalah N, C, S, P dan F. Di antara berbagai unsur non logam tersebut, nitrogen adalah dopan yang cukup efektif karena ukurannya yang tidak jauh berbeda dengan oksigen dan energi ionisasinya yang kecil. Selain itu, nitrogen juga dapat menurunkan energi celah pita TiO₂ sehingga dapat meningkatkan kualitas lapisan tipis TiO₂ (Yin, dkk., 2010).

Logam-logam juga sering digunakan sebagai dopan pada TiO₂ di antaranya platina, nikel, molybdenum, dan paladium. Logam-logam ini dipilih karena mempunyai aktivitas fotokatalitik yang baik. Oleh karena harga platina, molybdenum, dan paladium mahal, maka penggunaan nikel lebih menguntungkan (Huang, dkk., 2012). Takashi, dkk.. (2003) melaporkan bahwa penggunaan logam nikel sebagai dopan dapat menurunkan *band gap* TiO₂ serta meningkatkan efisiensi fotokatalitik TiO₂ pada daerah sinar tampak. Untuk meningkatkan kinerja fotokatalitik TiO₂, penggunaan dopan ganda dapat dilakukan. Dalam hal ini, dopan logam berfungsi sebagai perangkap electron, sedangkan dopan non logam akan bertindak sebagai perangkap *hole*. Sun, dkk., (2010) melaporkan bahwa penggunaan dopan ganda ke dalam TiO₂ dengan metode sol gel mampu menggeser aktivitas ke sinar tampak secara signifikan.

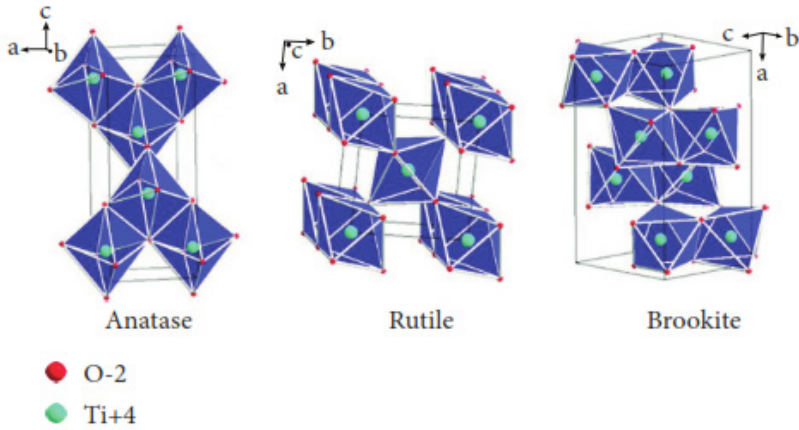
Biru metilen merupakan salah satu zat warna dasar yang penting dan relatif murah dibandingkan pewarna lainnya. Zat ini sering digunakan dalam industri tekstil, sutra, wool, dan kosmetik (Barbero dan Vione, 2016). Penggunaan biru metilen yang melampaui batas ambang dapat menimbulkan beberapa efek, seperti iritasi bila terkena kulit, iritasi saluran pernapasan jika tertelan, menimbulkan sianosis jika terhirup, menyebabkan mual, muntah, dan nyeri pada perut.

Selain itu, zat ini bersifat toksik dan *non-biodegradable* sehingga dapat mencemari lingkungan. Salah satu cara untuk mengurangi dampak yang ditimbulkan dari limbah biru metilen yang dibuang di lingkungan perairan adalah mengubah zat tersebut menjadi zat lain yang relatif aman melalui proses fotokatalisis. Di dalam proses ini, terdapat fotokatalis yang digunakan untuk mempercepat reaksi kimia sebagaimana lazimnya katalis, tetapi kinerjanya harus dibantu sinar atau cahaya dengan panjang gelombang tertentu.

B. Material Padatan TiO_2

Berdasarkan sifat konduktivitas listriknya, material padatan terbagi menjadi tiga. Material dengan sifat konduktivitas listrik yang sangat tinggi disebut konduktor, material dengan sifat konduktivitas listrik yang rendah disebut insulator, dan material yang sifat konduktivitasnya di antara dua zat tersebut disebut semikonduktor (Hakim, 2013).

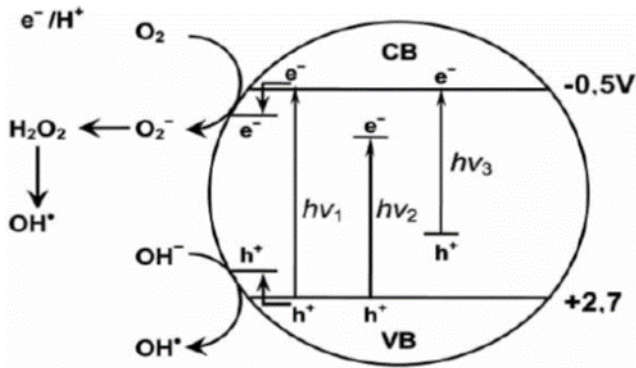
Senyawa TiO_2 mempunyai tiga jenis bentuk Kristal, yakni rutil (tetragonal), anatase (tetragonal), brokit (ortorombik) (Joshi, dkk., 2011). Bentuk kristalnya disajikan pada gambar 5.1. Di antara ketiganya, TiO_2 kebanyakan berada dalam bentuk rutil dan anatase yang keduanya mempunyai struktur tetragonal. Secara termodinamik, kristal anatase lebih stabil dibandingkan rutil (Fujishima, 2005; Humayun, dkk., 2018). Berdasarkan ukurannya, anatase secara termodinamika stabil pada ukuran kristal kurang dari 11 nm, brokit antara 11–35 nm dan rutil lebih dari 35 nm. Rutil mempunyai stabilitas fase pada suhu tinggi dan mempunyai *band gap* sebesar 3,0 eV (415 nm), sedangkan anatase yang terbentuk pada suhu rendah memiliki *band gap* sebesar 3,2 eV (380 nm) (Jafari, 2016; Jiang, dkk., 2015).



Gambar 5.1. Struktur Kristal TiO₂; a) Rutile; b) Anatase; c) Brukit (Pawar, dkk., 2018)

Di antara ketiga bentuk tersebut, rutil dan anatase mempunyai peran penting dalam aktivitas fotokatalitik di alam, sedangkan brukit sulit diamati karena tidak stabil (Fujishima, 2005). Anatase dan rutil memiliki perbedaan dalam massa jenis, yaitu 3,9 g/mL untuk massa jenis anatase dan massa jenis rutil 4,2 g/L. Peranan TiO₂ dalam bidang industri sebagai pigmen, adsorben, pendukung katalitik dan semikonduktor. Senyawa ini banyak digunakan dalam industri karena mempunyai banyak kelebihan yaitu non-toksik, stabil, non-korosif, tidak larut dalam air, dan ramah lingkungan (Ahmed, 2010).

Energi celah pita (*band gap*) adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Ketika suatu semikonduktor dikenai energi yang sesuai dengan energi celah pita, maka elektron akan tereksitasi ke pita konduksi, sehingga meninggalkan muatan positif yang disebut *hole*. *Hole* yang dominan sebagai pembawa disebut semikonduktor tipe-p, sedangkan elektron yang dominan sebagai pembawa disebut semikonduktor tipe-n (Zsolt, 2011).



Gambar 5.2. Mekanisme Fotokatalis TiO₂ ($h\nu_1$ = TiO₂ murni, $h\nu_2$ = TiO₂ dengan Doping Ion Logam, $h\nu_3$ = TiO₂ dengan Doping Non Logam) (Zaleska, 2008)

Gambar 5.2 menunjukkan mekanisme penambahan ion logam dan non-logam ke dalam semikonduktor TiO₂ yang dapat memperbaiki aktivitas fotokatalitik. Pada Gambar 5.2., tampak bahwa setelah foton dengan energi yang sesuai atau melebihi celah energi TiO₂ menghasilkan pasangan elektron-hole di permukaan, elektron kemudian dieksitasi ke pita konduksi, sedangkan hole terbentuk di pita valensi. Elektron yang tereksitasi ini dapat bergabung kembali dengan hole dengan melepaskan panas, terperangkap dalam kondisi stabil di permukaan, atau bereaksi dengan donor elektron dan akseptor elektron teradsorpsi di permukaan semikonduktor atau di sekitar lapisan ganda listrik partikel yang bermuatan (Kibasomba, dkk., 2018).

Aktivitas fotokatalitik TiO₂ yang didoping dengan logam tertentu dapat dijelaskan dengan adanya tingkat energi baru TiO₂ akibat dispersi logam yang dimasukkan dalam matriks TiO₂. Elektron tereksitasi dari pita valensi ke tingkat energi tertentu di bawah pita konduksi TiO₂ akibat mengabsorpsi cahaya dengan energi $h\nu_2$. Keuntungan adanya penambahan logam transisi ke dalam matriks TiO₂ adalah pemerangkapan elektron diperbaiki, sehingga rekombinasi hole-elektron dapat diperkecil selama iradiasi. Selain menghasilkan band

gap yang baru, doping logam khususnya Ni sekaligus dapat menjadi ko-katalis yang bekerja mempercepat aktivitas fotokatalis.

Doping non-logam seperti halnya nitrogen ada beberapa pendapat mengenai mekanismenya. Kendatipun demikian, secara umum dapat disimpulkan bahwa akibat substitusi N ke dalam struktur TiO₂ menghasilkan tingkat energi tak murni di atas pita valensi. Iradiasi oleh cahaya UV mengeksitasi elektron dalam pita valensi maupun tingkat energi tak murni. Iradiasi oleh cahaya tampak hanya mengeksitasi elektron di tingkat energi tak murni. Adanya situs-situs yang kekurangan oksigen dalam TiO₂ menghasilkan aktivitas fotokatalitik dalam daerah cahaya tampak. Doping N ke dalam matriks TiO₂ untuk menciptakan situs yang kekurangan oksigen adalah hal penting untuk menghentikan terjadinya reoksidasi.

Anatase merupakan tipe yang paling aktif karena memiliki *band gap* (celah pita energi yang menggambarkan energi cahaya minimum yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron) sebesar 3,2 eV (lebih dekat ke sinar UV, panjang gelombang maksimum 388 nm), sedangkan rutil 3,0 eV (lebih dekat ke sinar tampak, panjang gelombang maksimum 413 nm). Perbedaan ini membuat letak *conduction band* (CB: tingkat energi hasil hibridisasi yang berasal dari kulit 3d titanium) dari anatase lebih tinggi daripada rutil, sedangkan *valence band* (VB: tingkat energi hasil hibridisasi dari kulit 2p oksigen) anatase dan rutil sama yang membuat anatase mampu mereduksi oksigen molekular menjadi superoksida serta mereduksi air menjadi hidrogen (Linsebigler, 1995). Semakin kecil *band gap*, semakin mudah pula fotokatalis menyerap foton dengan tingkat energi lebih kecil namun kemungkinan *hole* dan elektron untuk berekombinasi juga semakin besar.

Oleh karenanya, kedua aspek ini perlu dipertimbangkan dalam pemilihan fasa semikonduktor TiO₂. TiO₂ anatase bersifat metastabil dan cenderung bertransformasi menjadi rutil pada suhu tinggi (sekitar 915°C). Fase rutil TiO₂ menunjukkan fotoaktivitas yang lebih rendah

dari fase anatase. Transformasi anatase ke rutil maupun sebaliknya, dipengaruhi beberapa faktor: 1). Dimensi rata-rata partikel dan kristal, 2). Adanya *impurities* pada bagian dalam dan permukaan TiO_2 yang meningkatkan transformasi anatase-rutil, sedangkan keberadaan SO_4^{2-} dan SiO_2 menurunkan kinetika reaksi, 3). Komposisi gas di sekitar katalis selama reaksi katalitik.

C. Dopan Ni dan N

Logam nikel dapat digunakan sebagai dopan untuk menaikkan efisiensi fotokatalis TiO_2 di daerah sinar tampak. Menurut Ibram, dkk. (2011) ukuran kristalin TiO_2 sebelum didoping dengan Ni 17,82 nm dan luas area 23,25 m^2/g setelah didoping menggunakan Ni ukuran kristal menjadi 16,03 nm dan luas area 40,71 m^2/g . Motahari, dkk., (2013) mengatakan bahwa TiO_2 murni memiliki diameter rata-rata sekitar 19,92 nm, dan ketika didoping dengan NiO diameter rata-rata NiO/ TiO_2 menjadi sekitar 14,33 nm. Ketika TiO_2 didoping dengan Ni ataupun NiO, maka pertumbuhan kristal TiO_2 menjadi terhambat. Hal ini menyebabkan ukuran kristal menjadi sempit sehingga aktivitas fotokatalis menjadi meningkat. Semakin kecil ukuran partikel, maka celah pita energi semakin lebar. Persamaan sederhana yang menghubungkan lebar celah pita dan ukuran partikel telah diturunkan oleh Brush menggunakan aproksimasi massa efektif berikut:

$$E_r(R) = E_g(\infty) + \frac{\pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_g} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0 kR}$$

Ketika permukaan TiO_2 terkena sinar UV, maka akan terbentuk *hole* dan elektron yang akan berinteraksi dengan donor. Dengan adanya pergerakan pasangan *hole*-elektron, doping Ni ketika dikenai sinar akan terjadi eksitasi elektron dari pita valensi ke tingkat energi tertentu di bawah pita konduksi TiO_2 yang akan menghasilkan *band gap* baru akibat

menurunnya energi *gap*. Doping Ni ke dalam TiO₂ berfungsi sebagai pemerangkapan elektron sehingga rekombinasi *hole*-elektron dapat diperkecil selama iradiasi. Hu, dkk., (2010) telah membuktikan bahwa TiO₂ menunjukkan aktivitas dan stabilitasnya terhadap sinar tampak ketika didoping dengan ko-katalis NiO. Kehadiran ion Ti³⁺ biasanya menginduksi kekurangan oksigen, yang ditandai dengan warna gelap. Warna gelap ini yang menyebabkan struktur dapat menyerap semua panjang gelombang dan tidak dapat menyerap cahaya di celah pita. TiO₂ yang memiliki pita konduksi 0,51 eV sedangkan Ni-TiO 0.33 eV (Dolat, dkk., 2014).

Nitrogen dapat disisipkan ke dalam material TiO₂ karena jari-jari ionik dari nitrogen dan oksigen tidak jauh berbeda (Anshari, dkk., 2016). Selain itu, orbital *2p* dari nitrogen dekat dengan orbital *2p* dari oksigen sehingga mampu membentuk level energi baru di atas pita valensi TiO₂ sehingga energi *gap* dari TiO₂ dapat dipersempit agar aktivitasnya bisa bergeser ke daerah sinar tampak serta meningkatkan efisiensi fotokatalis TiO₂. Strategi menurunkan energi celah pita TiO₂ dapat dilakukan dengan doping non-logam, khususnya menggunakan nitrogen yang paling banyak digunakan. Doping nitrogen dapat mengubah struktur permukaan TiO₂ yang menentukan respons terhadap cahaya tampak dan transfer pembawa ke permukaan fotokatalis. Pergeseran maksimum pita valensi mengindikasikan adanya peningkatan daya oksidasi *hole* pada material N- TiO₂.

Cheng, dkk. (2012) melakukan penelitian sintesis nanopartikel N-TiO₂ anatase menggunakan metode sol gel untuk degradasi fenol. Material N-TiO₂ anatase memiliki energi celah pita sebesar 1,95 eV di mana energi celah pita TiO₂ murni sebesar 3,10 eV. Persen degradasi fenol juga mengalami peningkatan ketika menggunakan fotokatalis nanopartikel N-TiO₂, yaitu sebesar 69,3%, di mana persen degradasi menggunakan fenol tanpa doping sebesar 24%. Peningkatan persen

degradasi fenol menggunakan N-TiO₂ dikarenakan fase anatase dan turunnya energi celah pita.

Gurkan, dkk. (2012) telah melakukan sintesis N-TiO₂ dengan menggunakan metode impregnasi TiO₂ P25 degusa dengan urea sebagai sumber nitrogen untuk degradasi sefazolin. Material N-TiO₂ hasil sintesis memiliki energi celah pita sebesar 2,90; 2,88; dan 2,79 eV untuk kadar nitrogen 0,10; 0,25; dan 0,50 b/b. Keberadaan dopan nitrogen tidak hanya menurunkan energi celah pita, tetapi juga meningkatkan efisiensi reaksi fotodegradasi sefazolin jika dibandingkan dengan TiO₂ tanpa dopan.

Penggunaan dopan ganda ion logam transisi dan unsur non-logam mampu menurunkan energi celah pita karena adanya efek sinergis dari kedua jenis dopan, yaitu terbentuknya level energi di atas pita valensi dan di bawah pita konduksi. Penggunaan dopan ganda ini selain menyebabkan penurunan energi celah pita juga mampu meningkatkan pemisahan antara *hole* dan elektron. Ion logam transisi mampu bertindak sebagai mediator untuk transfer muatan pada permukaan katalis. Pemisahan *hole* dan elektron ini dapat meningkatkan efisiensi aktivitas fotokatalis karena proses rekombinasi dapat diminimalkan. Penambahan dopan ganda berupa Ni dan N ke material TiO₂ menyebabkan terjadinya penurunan energi celah pita. Hal ini dikarenakan terbentuknya level energi baru di antara celah pita. Dopan Ni menghasilkan level energi baru di bawah pita konduksi dan dopan N menghasilkan level energi baru di atas pita valensi sehingga akan menyebabkan terjadinya penurunan energi celah pita. Adanya Ni dan N menyebabkan terjadinya peningkatan serapan material TiO₂ di daerah sinar tampak (Ismail dan Bahnemann, 2014).

Dolat *et al.* (2014) mengkaji aktivitas fotokatalis Ni dan N yang didepositkan ke dalam matriks TiO₂ menggunakan metode impregnasi untuk fotodegradasi asam asetat. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa terjadi penurunan energi *gap* karena terbentuknya level energi

baru di bawah pita konduksi dan di atas pita valensi. Penelitian yang dilakukan menghasilkan material Ni-N-TiO₂ yang memiliki energi *gap* sebesar 2,16 eV, sedangkan TiO₂ sebesar 3,0 eV. Penurunan energi celah pita pada TiO₂ terdoping ganda terjadi karena adanya efek sinergis dari Ni dan N. Kehadiran dopan logam transisi dan dopan non-logam menyebabkan terbentuknya beberapa level energi baru di antara celah pita TiO₂. Daya serap TiO₂ murni 0,008 $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$, Ni-N-TiO₂ 0,028 $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$. Kehadiran dopan ganda juga dapat meningkatkan penyerapan di daerah sinar tampak yang disebabkan karena formasi level energi dopan Ni di celah pita TiO₂ (Dolat, dkk., 2014).

Selain menggeser aktivitas TiO₂ ke daerah sinar tampak, doping logam non-logam juga mampu meningkatkan efisiensi fotokatalitik. Hal ini dikarenakan kemampuan meminimalkan terjadinya proses rekombinan antara *hole* dan elektron. TiO₂ yang didoping dengan Ni akan membentuk tingkat energi baru TiO₂. Elektron tereksitasi dari pita valensi ke tingkat energi tertentu di bawah pita konduksi TiO₂ akibat mengabsorpsi cahaya dengan energi *gap*. Doping nitrogen ke dalam struktur TiO₂ menghasilkan tingkat energi tak murni di atas pita valensi. Dengan adanya doping Ni dan N akan menurunkan *band gap* TiO₂ (Huang, dkk., 2012). Penggunaan doping logam non-logam dikaji oleh Sun, dkk. (2010). Mereka mengkaji penggunaan doping Ce dan N ke dalam matriks TiO₂ dengan menggunakan metode sol gel. Hasil penelitian menunjukkan penggunaan doping ganda mengakibatkan pergeseran aktivitas ke sinar tampak. Penggunaan doping ganda ini juga dapat meningkatkan produksi gas hidrogen 10 kali lipat lebih banyak dibanding doping tunggal. Khan dan Swati (2018) juga mengkaji aktivitas fotodegradasi metilen biru menggunakan Fe dan N. Hasilnya menunjukkan bahwa penggunaan doping ganda menghasilkan energi celah pita lebih kecil dibandingkan doping tunggal dan tanpa doping sehingga lebih aktif di daerah sinar tampak. Aktivitas fotodegradasi

metilen biru paling tinggi ketika menggunakan doping ganda, yaitu 57,42% ketika menggunakan Fe- TiO₂ dan N- TiO₂ hanya 47% dan 45%.

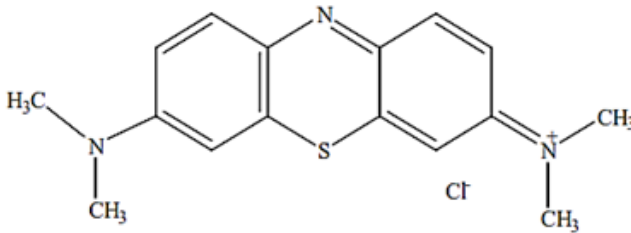
D. Metode Sol dan Gel

Metode sol gel termasuk salah satu metode sintesis nanopartikel yang cukup sederhana. Proses sol gel diawali dengan pembentukan koloid yang memiliki padatan tersuspensi di dalam larutannya. Sol ini kemudian akan mengalami perubahan fase menjadi gel, yaitu koloid yang memiliki fraksi solid yang lebih besar daripada sol. Gel ini akan mengalami kekakuan dan dapat dipanaskan untuk membentuk kerak. Proses sol-gel terjadi melalui serangkaian reaksi berikut:

1. Hidrolisis, pada tahap ini prekursor yang digunakan akan dilarutkan dalam alkohol dan akan terhidrolisis dengan penambahan air. Semakin banyak air yang ditambahkan akan mengakibatkan proses hidrolisis semakin cepat sehingga proses gelasi juga akan menjadi lebih cepat.
2. Kondensasi, pada tahap ini akan terjadi transisi dari sol menjadi gel. Molekul-molekul yang telah mengalami kondensasi akan saling bergabung sehingga menghasilkan molekul gel yang mempunyai kerapatan massa yang besar dan akan menghasilkan kristal logam oksida.
3. *Aging* merupakan tahap pematangan dari gel yang telah terbentuk dari proses kondensasi. Pada proses pematangan ini, terjadi reaksi pembentukan jaringan gel yang lebih kaku, kuat, dan menyusut di dalam larutan.
4. Tahap terakhir ialah proses penguapan pelarut yang digunakan dan cairan yang tidak diinginkan untuk mendapatkan struktur sol gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi.

E. Fotodegradasi Metilen Biru (MB)

Metilen biru (MB) termasuk salah satu zat warna organik yang banyak digunakan pada bakteriologi, indikator redoks, antiseptik, desinfektan, dan bahan pencelup kertas. Zat ini tergolong senyawa aromatik heterosiklik dengan rumus molekul C₁₆H₁₈ClN₃S, memiliki massa molekul relatif 319,85 g/mol dan titik leleh 100°C. Pada suhu ruang, MB berbentuk serbuk berwarna merah, tidak berbau, dan menjadi berwarna biru ketika dilarutkan dalam air. Struktur metilen biru ditunjukkan pada gambar 5.3.

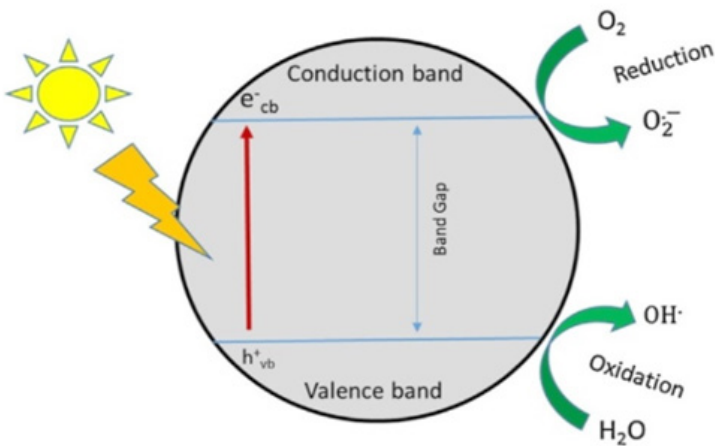


Gambar 5.3. Struktur Molekul Metilen Biru (MB)

Kebanyakan zat warna organik merupakan senyawa *non-biodegradable* yang mengandung senyawa azo dan bersifat karsinogenik. Sebab, zat warna organik merupakan bahan sintesis yang tidak mampu didegradasi oleh lingkungan sehingga senyawa tersebut dapat terakumulasi di alam. Jika jumlahnya melebihi konsentrasi maksimum, maka akan menimbulkan masalah lingkungan yang baru. Untuk mengatasinya, berbagai metode telah dikembangkan, di antaranya metode konvensional seperti klorinasi, pengendapan, dan penyerapan karbon aktif. Metode tersebut membutuhkan biaya operasional yang cukup mahal sehingga kurang efektif untuk diterapkan di Indonesia. Salah satu metode yang relatif murah dan mudah diterapkan di Indonesia, yaitu fotodegradasi. Prinsipnya

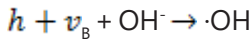
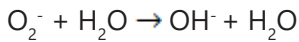
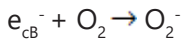
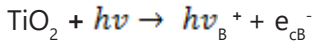
menggunakan fotokatalis yang berasal dari bahan semikonduktor TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , dan CdS (Ali, 2010). Dari berbagai bahan semikonduktor yang ada, semikonduktor TiO_2 dianggap cukup efektif karena memiliki berbagai keunggulan, antara lain memiliki kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, ketersediaan yang melimpah di alam, dan harga yang relatif murah (Radecka, 2008).

Fotodegradasi adalah reaksi pemecahan senyawa oleh adanya cahaya. Proses fotodegradasi memerlukan suatu fotokatalis, yang umumnya merupakan bahan semikonduktor. Prinsip fotodegradasi adalah adanya loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi pada logam semikonduktor yang dikenai foton. Loncatan elektron ini menyebabkan timbulnya *hole* yang dapat berinteraksi dengan pelarut (air) membentuk radikal $\text{OH}\cdot$. Radikal ini bersifat aktif dan dapat berlanjut untuk menguraikan senyawa organik. Pada gambar 5.4 disajikan ilustrasi mekanisme fotodegradasi.



Gambar 5.4. Mekanisme Kinerja Fotodegradasi Menggunakan Fotokatalis

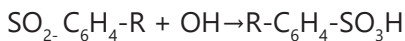
Proses fotodegradasi akan diawali dengan oksidasi ion OH^- dari H_2O membentuk radikal, setelah TiO_2 menyerap cahaya membentuk elektron dan *hole*. Mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut (Gnanaprakasam, dkk., 2015):



Radikal $\cdot\text{OH}$ bereaksi dengan zat warna MB menghasilkan produk akhir HCl, H₂SO₄, HNO₃, CO₂ dan H₂O sebagaimana reaksi berikut ini:

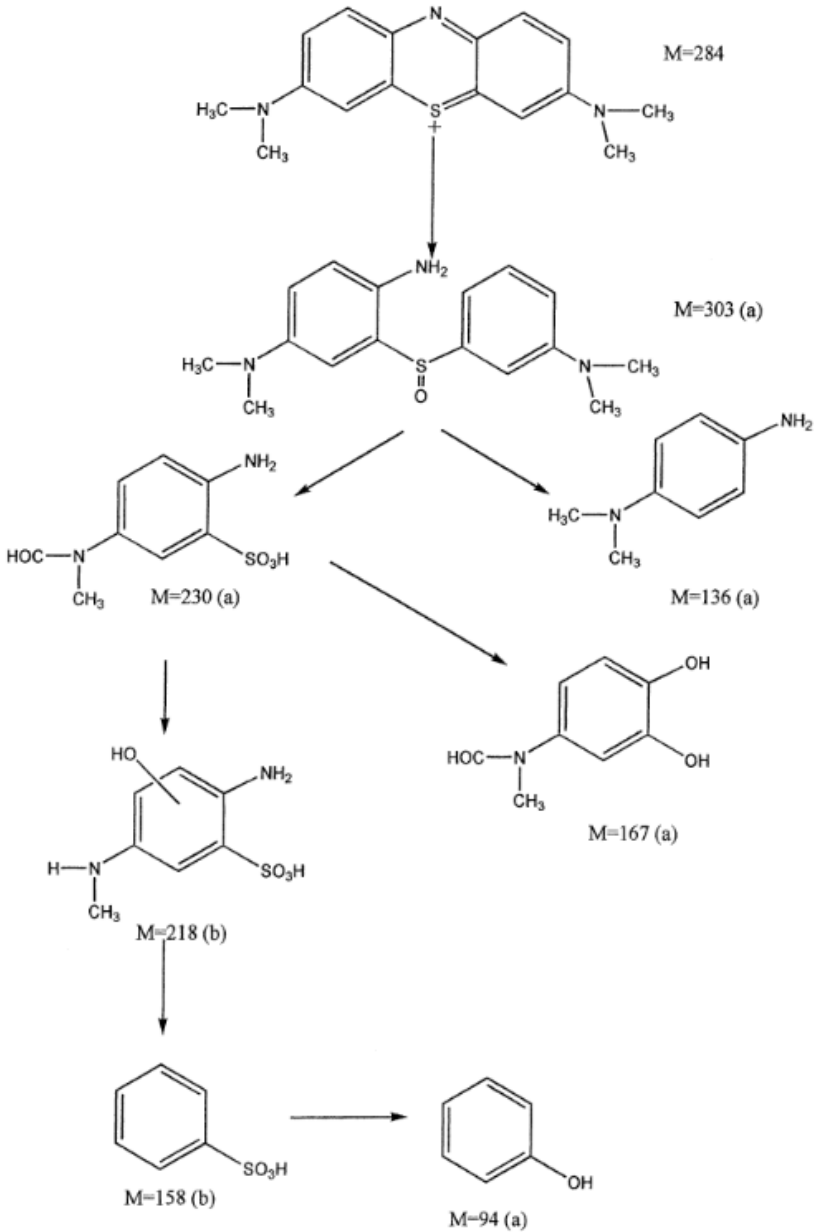


Reaksi tersebut sebenarnya kompleks, karena melibatkan serangkaian mekanisme reaksi sebagaimana ditunjukkan pada gambar 5.5. Mula-mula, radikal $\cdot\text{OH}$ menyerang gugus fungsi C-S⁺=C menghasilkan gugus sulfoksida C-S(=O)-C. Gugus ini kemudian diserang kembali oleh radikal $\cdot\text{OH}$, menghasilkan sulfon. Gugus sulfon selanjutnya diserang oleh radikal $\cdot\text{OH}$ dan menghasilkan asam sulfonat, seperti persamaan berikut:



Oksidasi terhadap belerang oleh radikal OH berlangsung hingga biloks belerang mencapai maksimum (+6), yakni setelah membentuk ion SO₄²⁻. Gugus nitrogen yang terdapat dalam senyawa biru metilen mengalami pemecahan melalui dua reaksi. Pertama, gugus amino pusat memutus ikatan rangkap dua N=C yang disebabkan oleh pemutusan ikatan rangkap dua dari gugus -S⁺= dan menempati posisi cincin aromatik. Keadaan jenuh dua ikatan amino diperoleh dari radikal $\cdot\text{OH}$ yang menghasilkan gugus anilin tersubstitusi. Gugus amino dapat mengalami substitusi oleh suatu radikal $\cdot\text{OH}$ membentuk fenol dan

radikal $\cdot\text{NH}_2$ yang kemudian menghasilkan ammonia dan ammonium, sesuai persamaan:



Gambar 5.5 Mekanisme reaksi degradasi metilen biru (MB): (a) terdeteksi GC/MS, (b) terdeteksi LC/MS (Houas, dkk., 2001)

Dua gugus simetri dimetil fenil amino, satu gugus metil terdegradasi secara oksidatif oleh radikal $\cdot\text{OH}$ akan menghasilkan alkohol dan gugus aldehid yang kemudian teroksidasi secara spontan menjadi asam dan terdekarboksilasi menjadi CO_2 . Gugus $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ terdegradasi karena radikal $\cdot\text{OH}$ yang akan menghasilkan fenil-metilamina yang juga akan terdegradasi. Cincin aromatik mengalami hidroksilasi menghasilkan fenol dan senyawa hidroksi hidrokuinon. Gugus amino membentuk ion ammonium yang teroksidasi menjadi nitrat. Secara keseluruhan, produk-produk degradasi MB adalah CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ , dan NO_3^- .

F. Sintesis Material TiO₂, Ni-TiO₂, N-TiO₂ dan Ni-N-TiO₂

Nanomaterial TiO₂ disintesis dengan cara mencampurkan 14,5 mL isopropil alkohol, 0,08 mL asetil aseton, dan 8,25 mL Ti-butoxida, kemudian ditambah 97,5 mL aquademin tetes demi tetes sambil diaduk pada suhu kamar selama 2 jam. Selanjutnya di-aging selama 24 jam. Setelah 24 jam, dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C. Hasilnya, dikalsinasi pada temperatur 400, 500, 600°C selama 2,5 jam. Selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD.

Nanomaterial Ni-TiO₂ dengan kadar Ni 2,5% mol disintesis dengan cara mencampurkan 14,27 mL isopropil alkohol, 0,08 mL asetil aseton dan 8,1 mL Ti-butoxida, kemudian ditambah 97,5 mL aquademin tetes demi tetes sambil diaduk pada suhu kamar selama 2 jam. Setelah diaduk selama 2 jam, ditambah campuran 5 mL asam nitrat 2M dengan 0,1831 gram $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sambil diaduk dengan *strirrer* selama 30 menit. Selanjutnya di-aging selama 24 jam. Setelah 24 jam, dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C. Hasilnya dikalsinasi menggunakan furnace pada temperatur yang diperoleh dari sintesis TiO₂ selama 2,5 jam.

Langkah yang sama dilakukan untuk 5% mol Ni disintesis dengan cara mencampurkan Ti-butoxida 7,94 mL; isopropil alkohol 18,78 mL; asetil aseton 0,084 mL; aquademin 95 mL dan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,3687 gram. Dan untuk 10% mol Ni disintesis dengan cara mencampurkan Ti-butoxida 7,62 mL; isopropil alkohol 18,03 mL; asetil aseton 0,081 mL; aquademin 90 mL dan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,7475 gram. Selanjutnya dikarakterisasi menggunakan DR-UV, hasil *band gap* terkecil kemudian dianalisis menggunakan SEM-EDX.

Selanjutnya, nanomaterial N-TiO₂ 2,5% mol disintesis dengan cara mencampurkan 14,47 mL isopropil alkohol, 0,087 mL asetil aseton dan 8,21 mL Ti-butoxida, kemudian ditambah 97,5 mL aquademin tetes demi tetes sambil diaduk pada suhu kamar selama 2 jam. Setelah diaduk selama 2 jam, ditambah campuran 5 mL asam nitrat 2M dengan 0,0191 gram $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ sambil diaduk menggunakan *stirrer* selama 30 menit. Selanjutnya di-*aging* selama 24 jam. Setelah 24 jam, dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C. Hasilnya dikalsinasi menggunakan furnace pada temperatur yang diperoleh pada sintesis TiO₂ selama 2,5 jam. Langkah yang sama untuk 5% mol N-TiO₂ dilakukan dengan mencampurkan Ti-butoxida 8,21 mL; isopropil alkohol 19,41 mL; asetil aseton 0,087 mL; aquademin 95 mL dan $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 0,0196 gram. Selanjutnya dikarakterisasi menggunakan DR-UV, hasil *band gap* terkecil kemudian dianalisis menggunakan SEM-EDX.

Pada bagian akhir, nanomaterial Ni-N-TiO₂ disintesis dengan mencampurkan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ dengan komposisi perbandingan mol yaitu: (A) 2,5%:2,5%, (B) 2,5%:5%, (C) 2,5%:10%, (D) 5%:2,5%, (E) 10%:2,5%. Komposisi nanomaterial (A) 2,5%:2,5% disintesis dengan cara mencampurkan 14,07 mL isopropil alkohol, 0,085 mL asetil aseton dan 8,059 mL Ti-butoxida, kemudian ditambah 95 mL aquademin tetes demi tetes sambil diaduk pada suhu kamar

selama 2 jam. Setelah diaduk selama 2 jam, ditambah campuran 5 mL asam nitrat 2M, 0,187 gram Ni(NO₃)₂·6H₂O, dan 0,0192 gram CO(NH₂)₂ sambil diaduk menggunakan *stirrer* selama 30 menit. Selanjutnya di-*aging* selama 24 jam. Setelah 24 jam, dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C. Hasilnya dikalsinasi menggunakan furnace pada temperatur yang diperoleh dari sintesis TiO₂ selama 2,5 jam. Sintesis sampel-sampel B,C,D dan E dengan komposisi B, yaitu Ti-butoxida 8,01 mL; isopropil alkohol 18,95 mL; asetil aseton 0,085 mL; aquademin 92,5 mL, Ni(NO₃)₂·6H₂O 0,1910 gram dan CO(NH₂)₂ 0,0394 gram. Komposisi C yaitu Ti-butoxida 7,9 mL; isopropil alkohol 18,67 mL; asetil aseton 0,083 mL; aquademin 92,5 mL, Ni(NO₃)₂·6H₂O 0,3766 gram dan CO(NH₂)₂ 0,0194 gram. Komposisi D yaitu Ti-butoxida 7,85 mL; isopropil alkohol 18,56 mL; asetil aseton 0,083 mL; aquademin 90 mL, Ni(NO₃)₂·6H₂O 0,384 gram dan CO(NH₂)₂ 0,0397 gram. Komposisi E yaitu Ti-butoxida 7,93 mL; isopropil alkohol 18,74 mL; asetil aseton 0,08 mL; aquademin 87,5 mL, Ni(NO₃)₂·6H₂O 0,1997 gram dan CO(NH₂)₂ 0,0824 gram. Selanjutnya dikarakterisasi menggunakan DR-UV, kemudian dilanjutkan dengan uji aktivitas untuk degradasi metilen biru.

G. Uji Aktivitas Fotokatalitik terhadap Degradasi Metilen Biru

Sebanyak 0,0300 gram sampel material hasil sintesis ditimbang, kemudian ditambahkan ke dalam 25 mL larutan MB 5 ppm. Campuran larutan dan sampel diaduk menggunakan *stirrer* sambil disinari lampu xenon 6.000K dengan jarak 20 cm dari sampel selama 60 menit, setiap 15 menit diambil 2,5 mL larutan. Setelah disinari, kemudian disentrifuge untuk memisahkan larutan dengan padatan kemudian diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

H. Hasil Sintesis Nanomaterial TiO₂, Ni-TiO₂, N-TiO₂, Ni-N-TiO₂

Sintesis TiO₂ tanpa dan dengan dopan Ni dan N seluruhnya dilakukan menggunakan metode sol gel dengan variasi temperatur kalsinasi, yaitu 400, 500 dan 600°C. Hasil pengamatan perubahan fisik masing-masing material disajikan pada Tabel 5.1, 5.2 dan 5.3.

Tabel 5.1. TiO₂ Hasil Sintesis dengan Variasi Temperatur Kalsinasi (400, 500 dan 600 °C)

Material	Temperatur Kalsinasi	Pengamatan			
		Sebelum kalsinasi		Setelah kalsinasi	
		Bentuk	Warna	Bentuk	Warna
TiO ₂	400°C	Xerogel	Kuning	Bubuk	Putih
TiO ₂	500°C	Xerogel	Kuning	Bubuk	Putih
TiO ₂	600°C	Xerogel	Kuning	Bubuk	Putih

Tabel 5.2. Ni-TiO₂ Hasil Sintesis dengan Variasi Persen Mol Ni (2,5; 5 dan 10%)

Komposisi	Pengamatan			
	Sebelum kalsinasi		Setelah kalsinasi	
	Bentuk	Warna	Bentuk	Warna
Ni-TiO ₂ 2,5%:97,5%	Xerogel	Hijau toska muda	Bubuk	Cokelat Kekuningan
Ni-TiO ₂ 5%:95%	Xerogel	Hijau toska	Bubuk	Cokelat Muda
Ni-TiO ₂ 10%:90%	Xerogel	Hijau toska tua	Bubuk	Cokelat Tua

Tabel 5.3. N-TiO₂ Hasil Sintesis dengan Variasi Persen Mol N (2,5; 5 dan 10%)

Komposisi	Pengamatan			
	Sebelum Kalsinasi		Setelah Kalsinasi	
	Bentuk	Warna	Bentuk	Warna
N-TiO ₂ 2,5%:97,5%	Xerogel	Kuning	Bubuk	Putih Kekuningan
N-TiO ₂ 5%:95%	Xerogel	Kuning	Bubuk	Putih Kecokelatan
N-TiO ₂ 10%:90%	Xerogel	Kuning	Bubuk	Putih

Dalam metode sol gel, terdapat dua proses penting, yakni proses hidrolisis yang mereaksikan prekursor dengan air dan proses kondensasi, yaitu mengubah larutan menjadi sol. Proses sol gel dipilih karena metode ini dapat membuat suatu partikel berukuran nano (Sayilkan, dkk., 2007). Prekursor yang digunakan untuk sintesis TiO₂ adalah Ti-butoksida. Sintesis TiO₂ menggunakan propanol sebagai pelarut TiO₂ karena jika TiO₂ dilarutkan menggunakan air, maka akan terbentuk fase yang tidak diinginkan. Dilanjutkan dengan hidrolisis menggunakan aquademin. HNO₃ digunakan untuk mengatur pH 2,5 karena sol terbentuk pada suasana asam rentang pH 2–3. Larutan diaduk selama 2 jam supaya homogen dan terbentuk larutan sol. Larutan sol sangat memengaruhi pembentukan fase kristal dari material yang dihasilkan. Pembentukan sol menjadi gel kering dilakukan didalam oven pada suhu 100°C. Pembentukan sol menjadi gel bertujuan untuk menyempurnakan pembentukan kisi-kisi kristal pada proses kalsinasi dan untuk menghilangkan pelarut serta air.

Setelah sol gel terbentuk, selanjutnya proses kalsinasi pada temperatur 400°C, 500°C, 600°C. Temperatur tersebut dipilih karena merupakan temperatur pembentukan fase anatase dan transformasi ke fase rutil. Rilda (2010) menyatakan pada temperatur kurang dari 400, terjadi kristalisasi dari amorf ke anatase. Pada temperatur 500–600, terjadi perubahan pola dan persebaran puncak eksotermis yang memberikan indikasi terjadinya transformasi dari fase anatase ke rutil. Ghamsari, dkk., (2013) juga mensintesis TiO₂ menggunakan metode sol gel pada temperatur 200, 300, 400, 600 dan 800°C. Temperatur 200, 300, dan 400°C terbentuk fase anatase dan 600–800 °C terbentuk fase rutil.

Fase anatase dipilih karena merupakan struktur kristal TiO₂ dengan aktivitas fotokatalitik yang paling baik dibandingkan fase rutil dan brukit. TiO₂ anatase secara komersial lebih banyak diaplikasikan untuk proses fotokatalis karena memiliki aktivitas fotokatalis relatif

tinggi. Sebelum dikalsinasi, TiO_2 berwarna kuning, sedangkan setelah dikalsinasi berwarna putih. Warna kuning terbentuk dari prekursor Ti-butoksida. Setelah dikalsinasi, TiO_2 berubah menjadi warna putih, sesuai dengan penelitian Widhayani (2011) yang mensintesis TiO_2 dengan metode kopresipitasi menghasilkan serbuk TiO_2 berwarna putih.

Material Ni- TiO_2 disintesis menggunakan metode sol gel menggunakan garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber ion Ni^{2+} . Ion Ni^{2+} dalam larutan berada dalam bentuk senyawa kompleks $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ yang akan berinteraksi dengan TiO_2 dan dengan pemanasan akan membentuk $m\text{TiO}_2 \cdot x\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Proses kalsinasi yang dilakukan pada suhu 400°C akan mengakibatkan penataan ulang struktur kristal TiO_2 dan ion Ni^{2+} akan masuk ke struktur kristal TiO_2 . Tabel 5.3. menunjukkan perubahan fisik dari Ni- TiO_2 setelah pemanasan. Proses pemanasan pada temperatur 100°C menghasilkan serbuk Ni- TiO_2 berwarna hijau toska. Perubahan warna dari kuning (TiO_2 murni) menjadi hijau toska mengindikasikan bahwa logam Ni telah masuk ke dalam struktur kristal TiO_2 . Setelah dikalsinasi pada temperatur 400°C selama 2,5 jam menghasilkan serbuk halus berwarna coklat. Warna dari masing-masing komposisi berpengaruh pada penampakkannya. Semakin banyak logam Ni yang ditambahkan, semakin tua warna hijau yang dihasilkan. Begitu juga dengan warna hasil kalsinasi semakin meningkatnya komposisi Ni yang ditambahkan pada saat sintesis semakin gelap warna yang dihasilkan.

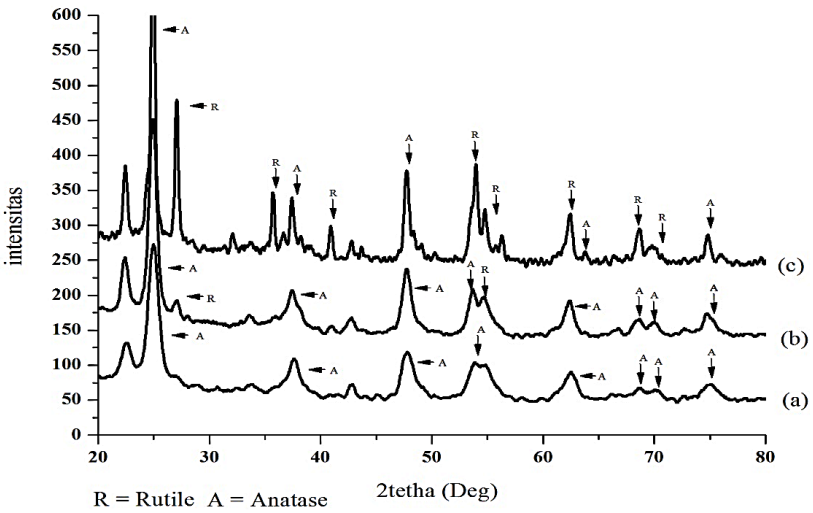
Material N- TiO_2 disintesis menggunakan larutan $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ sebagai sumber nitrogen. Urea digunakan sebagai sumber nitrogen karena urea dalam larutan tidak mengubah pH larutan. Interaksi larutan dengan urea terjadi ketika pengadukan dan proses *aging*. Ketika larutan urea berinteraksi dengan TiO_2 , maka pasangan elektron bebas N dan Ti akan berinteraksi. Proses kalsinasi bertujuan agar terbentuknya ikatan Ti-N dan menyempurnakan kristal. Proses pemanasan pada temperatur

100°C menghasilkan serbuk N-TiO₂ berwarna kuning. Penambahan N pada sintesis N-TiO₂ hampir tidak ada bedanya dengan TiO₂ murni dikarenakan urea berwarna putih sehingga tidak mengubah warna ketika sintesis. Warna dari masing-masing komposisi berpengaruh pada penampakkannya. Semakin banyak N yang ditambahkan, semakin tua warna kuning yang dihasilkan. Begitu juga dengan warna hasil kalsinasi semakin meningkatnya komposisi N yang ditambahkan pada saat sintesis semakin gelap warna yang dihasilkan.

Selanjutnya, material Ni-N-TiO₂ disintesis dengan komposisi persen mol Ni:N= 2,5%:2,5%; 2,5%:5%; 2,5%:10% dan N:Ni= 2,5%:2,5%; 2,5%:5%; 2,5%:10%. Proses masuknya Ni dan N ke dalam TiO₂ terjadi ketika proses pengadukan selama 2 jam dan saat *aging* selama 24 jam. Dalam proses ini diharapkan terjadi interaksi antara Ni dan N dengan TiO₂. Ion Ni akan berinteraksi dengan atom oksigen karena lebih elektronegatif daripada nitrogen, sedangkan nitrogen akan bereaksi dengan Ti karena lebih elektro positif daripada Ni.

I. Hasil Analisis dengan XRD

Aktivitas fotokatalis TiO₂ sangat dipengaruhi kristalinitas dan ukuran kristal TiO₂ hasil sintesis. Struktur kristal dari fase anatase merupakan fase yang memiliki aktivitas fotokatalitik yang paling baik dibandingkan fase rutil dan brokit. Hal ini dikarenakan struktur anatase memiliki luas permukaan yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil. Untuk mengidentifikasi kristalinitas dan ukuran kristal TiO₂, hasil sintesis dilakukan karakterisasi menggunakan XRD pada *X-ray tube*: Cu (1,54060), voltage: 40,0 kV, current: 30,0 mA . Adapun hasil analisisnya disajikan pada gambar 5.6.



Gambar 5.6. Difraktogram TiO₂ Hasil Sintesis Variasi Suhu: (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C

Gambar 5.6. menunjukkan difraktogram TiO₂ hasil sintesis menggunakan metode sol gel. Kemudian, difraktogram hasil pengukuran sampel dibandingkan dengan standar JCPDS (*Joint Commite Powder Difragtion Standar*). Menurut data JCPDS 841286, fase anatase memiliki beberapa puncak pada daerah 2θ 25,325; 36,989; 37,841; 38,601; 48,074; 53,952; 55,106; 62,165; 62,750; 68,842; 70,346; 74,155; 75,129; 76,100; 78,754; 80,860; 82,860; 82,759 dan 83,232. Hasil difraktogram TiO₂ gambar 5.4 menunjukkan adanya beberapa puncak utama pada daerah 2θ 25,35°; 38,62°; 48,09°; 55,12°; 62,75° yang sesuai dengan data JCPDS 841286 yang merupakan puncak dari fase anatase. Ketiga difraktogram tersebut tidak terlihat secara jelas di daerah 2θ sebelum 20°. Hal ini terjadi karena TiO₂ baik anatase maupun rutil tidak muncul pada 2θ kurang dari 20°. Refleksi TiO₂ mulai terlihat antara 25–75°. Kadar anatase dari TiO₂ dapat diprediksi menggunakan persamaan Ibram (2012).

$$\text{persen anatase} = \frac{100}{1+1,33(I(R)/I(A))}$$

TiO₂ hasil selanjutnya dihitung fase anatase menggunakan persamaan Ibram (2012) diperoleh persentase anatase terbesar pada suhu 400°C sebesar 73%. Semakin meningkatnya suhu semakin menurunnya fase anatase dikarenakan fase rutil akan terbentuk karena pemanasan yang tinggi. Pemanasan yang tinggi dapat meningkatkan pendistribusi ion-ion yang akan bermigrasi ke kisi-kisi struktur kristal dan akan menyebabkan terjadinya penataan ulang struktur TiO₂ yang akan memengaruhi perubahan jarak (Rilda, 2010). Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan (Ghamsari, dkk., 2013) yang mensintesis TiO₂ menggunakan metode sol gel pada temperatur 200, 300, 400, 600 dan 800°C, hasil struktur TiO₂ menunjukkan dengan meningkatnya temperatur kalsinasi terlihat intensitas fase rutil semakin tinggi. Choi (2009) mensintesis doping ion logam dengan TiO₂ pada temperatur 200, 400, 600, 700°C, hasil difraktogram yang dicocokkan dengan PDF standar TiO₂ menunjukkan fase anatase dominan ada namun tidak pada suhu 700.

Teknologi nano partikel telah lama dikembangkan pada penelitian TiO₂. TiO₂ hasil sintesis diharapkan berstruktur nano, dan untuk mengetahui ukuran dari kristal TiO₂, digunakan persamaan Scherer. Data ukuran kristalit sampel dapat dilihat pada tabel 5.5. Berdasarkan perhitungan pada tabel 5.4. diketahui bahwa ukuran kristal semakin besar seiring meningkatnya suhu kalsinasi.

Tabel 5.4. Data ukuran rerata kristal TiO₂ hasil sintesis dengan variasi suhu 400, 500, dan 600°C

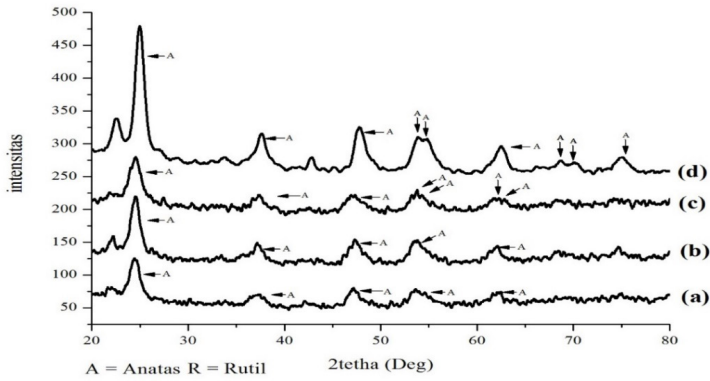
Sampel	B (FWHM)	2θ	Cos θ	d (Å)	Intensitas	λ (nm)	D (nm)	Rata-rata ukuran kristal (nm)
TiO ₂ 400°C	1,06	24,95	0,976	3,566	100	15,418	13,407	13,117
	1,16	47,78	0,914	1,902	34	15,418	13,083	
	1,10	22,53	0,981	3,943	26	15,418	12,862	
TiO ₂ 500°C	0,8125	24,899	0,976	3,573	100	15,418	17,490	18,2
	0,87	47,697	0,915	1,905	33	15,418	17,373	
	0,72	22,392	0,981	3,967	27	15,418	19,737	
TiO ₂ 600°C	0,4241	24,898	0,976	3,573	100	15,418	33,507	37,014
	0,34	27,028	0,972	3,296	48	15,418	41,937	
	0,44	53,905	0,891	1,699	33	15,418	35,598	

Semikonduktor memiliki aktivitas fotokatalitik yang baik jika memiliki ukuran nano kristal. Dari ketiga sampel TiO_2 hasil sintesis pada tabel 5.4. diperoleh ukuran nano di bawah 100 nm. Hal ini menandakan bahwa semua TiO_2 hasil sintesis berukuran nano. Semakin meningkatnya temperatur kalsinasi, semakin besar ukuran kristal yang dihasilkan. Sesuai dengan penelitian Rilda (2010) yang mensintesis TiO_2 , diperoleh ukuran kristal pada suhu 400°C sebesar 8,48 nm; suhu 500°C sebesar 12,1 nm dan suhu 600°C sebesar 14,18 nm. Semakin besar suhu kalsinasi yang digunakan, semakin besar ukuran partikel yang dihasilkan. TiO_2 yang memiliki ukuran partikel sekitar 10 nm dapat meningkatkan laju degradasi. Dengan menurunnya ukuran partikel, maka aktivitas fotokatalis akan mengalami peningkatan.

Kinerja fotokatalis sangat dipengaruhi oleh kristalinitas dan ukuran kristal Ni-N- TiO_2 yang telah disintesis. Apabila struktur dari fasa kristal TiO_2 merupakan jenis anatase, maka reaksi fotokatalitik untuk degradasi MB akan menunjukkan aktivitas yang lebih baik dibandingkan fasa rutil. Hal ini dikarenakan struktur anatase memiliki luas permukaan yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil. Untuk mengidentifikasi ukuran kristal Ni-N- TiO_2 , dilakukan karakterisasi menggunakan XRD. Berdasarkan hasil analisis XRD dapat diketahui puncak-puncak yang menunjukkan adanya TiO_2 memiliki sudut 2θ dengan intensitas tertinggi terletak pada sudut sekitar $25,23^\circ$; $37,87^\circ$; $48,17^\circ$; $54,92^\circ$; $62,56^\circ$ yang merupakan puncak dari anatase. Puncak NiO menurut Syukri (2003) terletak pada 2θ $37,5^\circ$ dan 44° . Hasil penelitian ini tidak dimunculkan puncak NiO, karena kemungkinan Ni sudah terdistribusi merata dipermukaan TiO_2 sehingga Ni tidak terdeteksi pada difraktogram gambar 5.7 dan 5.8.

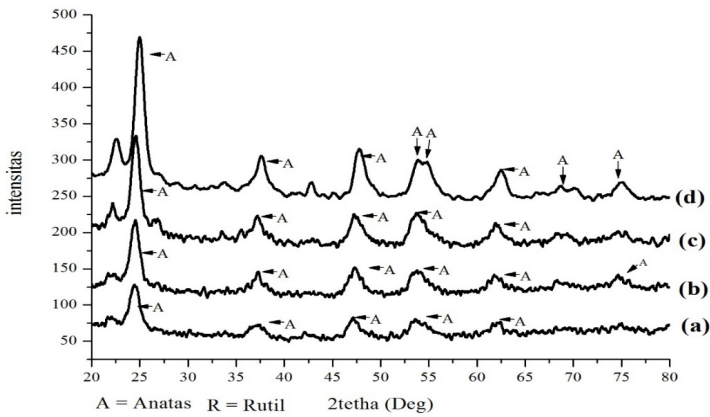
Difraktogram material Ni-N- TiO_2 hasil sintesis dengan komposisi N tetap (2,5%) dan variasi Ni (2,5; 5 ; 10%) disajikan pada gambar 5.9.

(a)



Gambar 5.7. Difraktogram Ni-N-TiO₂ dengan komposisi persen mol N:Ni= (a) 2,5%:2,5%, (b) 2,5%:5%, (c) 2,5%:10%, (d) TiO₂

Difraktogram material Ni-N-TiO₂ hasil sintesis dengan komposisi Ni tetap (2,5%) dan variasi N (2,5; 5 ; 10%) dikarakterisasi menggunakan XRD yang disajikan pada gambar 5.8.



Gambar 5.8. Difraktogram Ni-N-TiO₂ dengan komposisi persen mol Ni:Ni= (a) 2,5%:2,5%, (b) 2,5%:5%, (c) 2,5%:10%, (d) TiO₂

Teknologi nano partikel telah lama dikembangkan pada penelitian TiO₂. TiO₂ hasil sintesis diharapkan berstruktur nano, dan untuk mengetahui ukuran dari kristal TiO₂, digunakan persamaan Scherrer

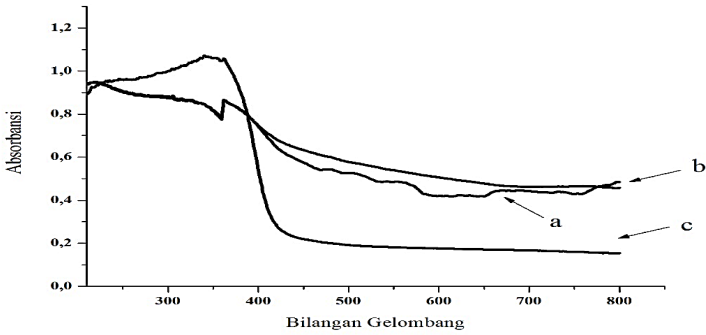
untuk menghitungnya. Ni-N-TiO₂ hasil sintesis dengan variasi persen mol Ni dan N pada tabel 5.5 diperoleh ukuran di bawah 100 nm, hal ini menandakan bahwa semua TiO₂ hasil sintesis berukuran nano. TiO₂ yang memiliki ukuran partikel sekitar 10 nm dapat meningkatkan laju degradasi. Dengan menurunnya ukuran partikel aktivitas fotokatalis akan mengalami peningkatan. Ukuran kristal semakin besar ketika komposisi N tetap (2,5%) dan Ni divariasi (2,5%; 5%; 10%). Hal ini sesuai dengan penelitian Ibram, dkk., (2012) yang mensintesis Ni-TiO₂ dengan persen Ni 5,0 dan 10,0 ukuran kristalnya 17,47 dan 18,47 terjadi kenaikan ukuran kristal dengan penambahan dopan Ni.

Tabel 5.5. Tabulasi hasil perhitungan ukuran kristal material Ni-N-TiO₂ pada beberapa variasi persen mol Ni dan N

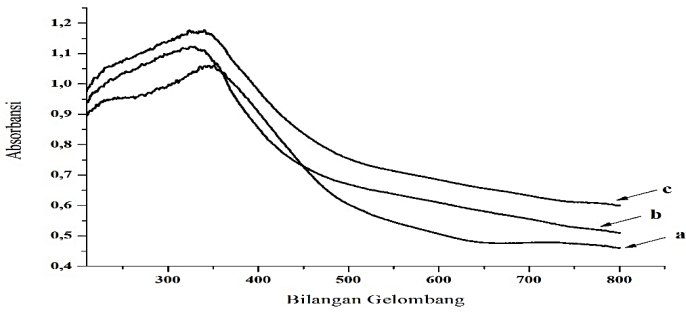
Sampel	B (FWHM)	2θ	Cos θ	d (Å)	Intensitas	λ (nm)	D (nm)	Rata-rata ukuran kristal (nm)
Ni:N 2,5%:2,5%	1,085	24,42	0,91	3,64	100	15,41	14,04	19,09
	0,98	47,13	0,68	1,92	42	15,41	20,81	
	1,04	53,52	0,59	1,71	36	15,41	22,44	
Ni:N 5%:2,5%	0,947	24,45	0,91	3,63	100	15,41	16,10	19,98
	0,82	47,41	0,67	1,70	42	15,41	25,00	
	1,24	53,40	0,59	1,92	38	15,41	18,85	
Ni:N 10%:2,5%	1,26	24,44	0,91	3,63	100	15,41	12,09	33,30
	0,39	53,69	0,59	1,70	45	15,41	60,60	
	0,75	47,10	0,68	1,93	35	15,41	27,20	
Ni:N 2,5%:5%	0,980	24,46	0,91	3,63	100	15,41	17,81	23,75
	1,13	47,21	0,67	1,92	42	15,41	30,99	
	0,52	37,22	0,79	2,41	32	15,41	22,44	
Ni:N 2,5%:10%	0,963	24,53	0,91	3,62	100	15,41	15,83	17,23
	1,03	47,337	0,67	1,919	31	15,41	19,81	
	1,46	53,66	0,592	1,70	30	15,418	16,03	

J. Hasil Analisis DR-UV

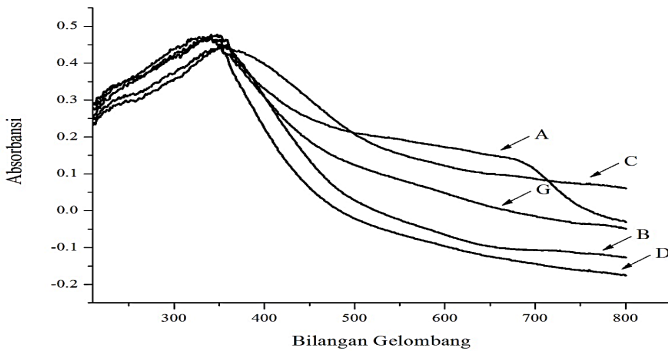
Hubungan antara absorbansi dengan panjang gelombang untuk material fotokatalis TiO₂ terdoping tunggal Ni dan N yakni Ni-TiO₂ dan N-TiO₂ serta terdoping ganda Ni dan N, yakni Ni-N-TiO₂ berturut-turut disajikan pada gambar 5.7, 5.8 dan 5.9.



Gambar 5.7. Hasil analisis DR-UV untuk fotokatalis Ni-TiO₂ dengan variasi persen mol Ni: (a) 2,5%; (b) 5%; (c) 10%

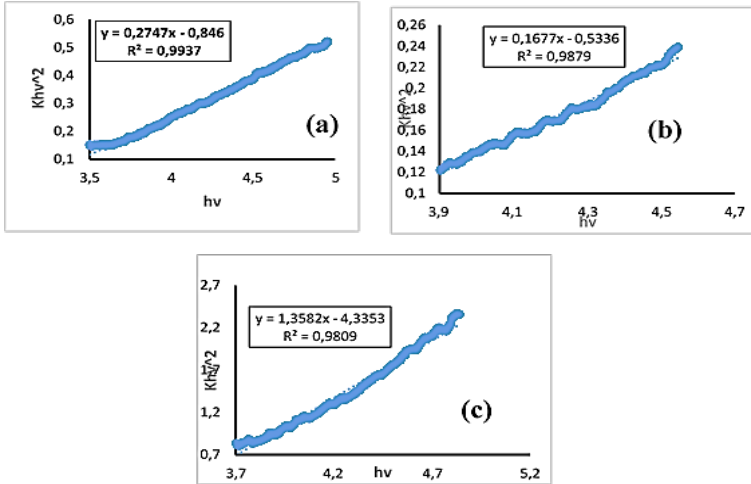


Gambar 5.8. Hasil analisis DR-UV untuk fotokatalis N-TiO₂ dengan variasi persen mol N: (a) 2,5%; (b) 5%; (c) 10%

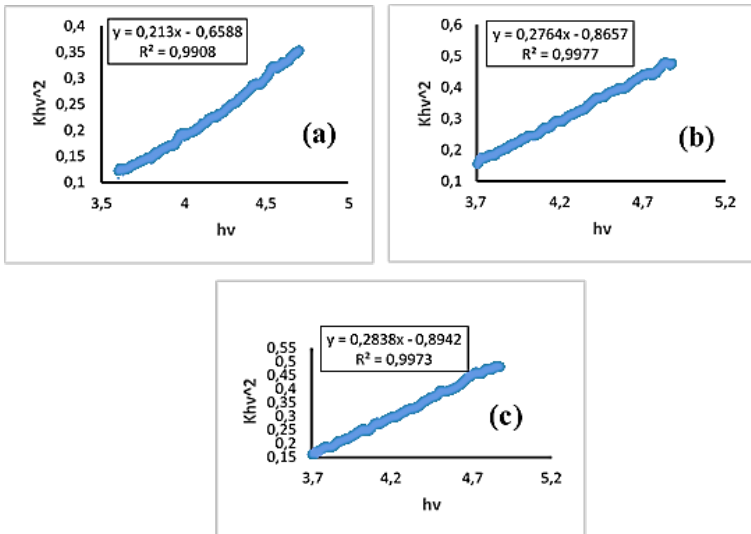


Gambar 5.9. Hasil analisis DR-UV TiO₂ terdoping ganda Ni dan N dengan variasi persen mol N:Ni berturut-turut: (a) 2,5%:2,5%, (b) 5%:2,5%, (c) 10%:2,5%, (d) 5%:2,5%, (e) 10%:2,5%

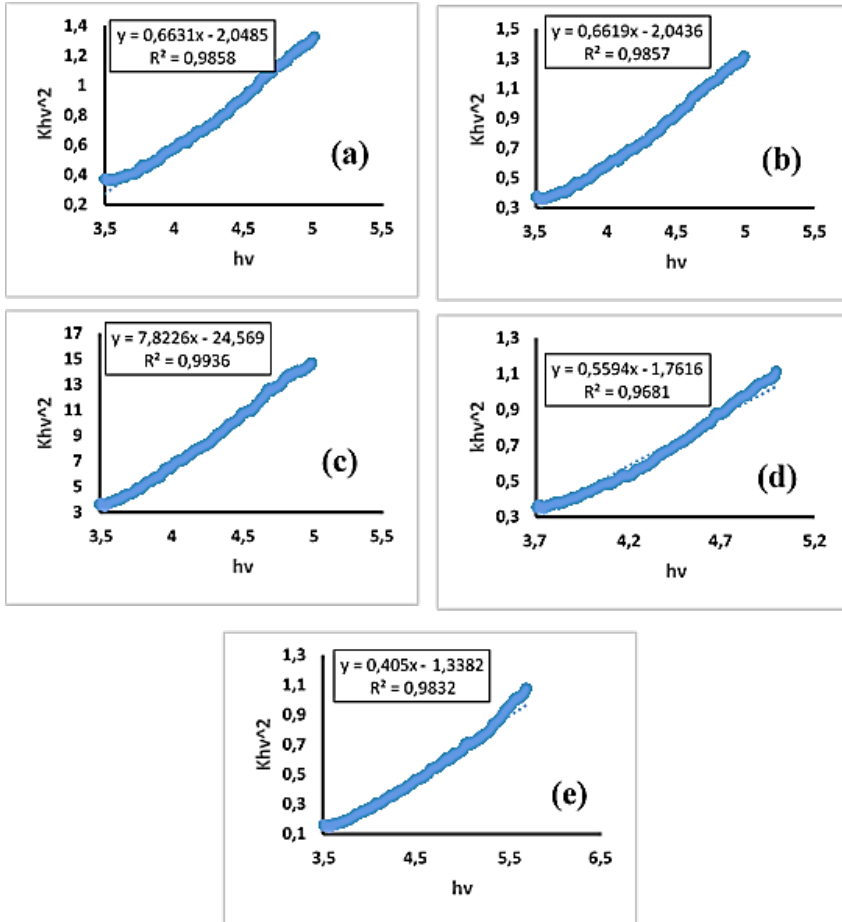
Untuk menentukan besarnya *band gap* dari masing-masing material Ni-TiO₂, N-TiO₂ dan Ni-N-TiO₂, maka terlebih dahulu dibuat kurva hubungan Khv^2 vs hv berdasarkan persamaan Kubelka-Munk. Nilai λ berbanding terbalik dengan *band gap*, semakin besar nilai λ maka nilai *band gap* semakin kecil. Hasil pengaluran kurva untuk masing-masing material fotokatalis disajikan pada Gambar 5.10, 5.11 dan 5.12.



Gambar 5.10. Kurva hubungan antara Khv^2 dengan hv untuk material Ni-TiO₂ dengan variasi persen mol Ni: (a) 2,5%, (b) 5%, (c) 10%



Gambar 5.11. Kurva hubungan antara hv dengan Khv^2 untuk sampel N-TiO₂ dengan Variasi persen mol N: (a) 2,5%, (b) 5%, (c) 10%



Gambar 5.12. Kurva hubungan antara $h\nu$ dengan $K(h\nu)^2$ untuk sampel Ni-N-TiO₂ dengan variasi persen mol N:Ni = (a)2,5%;2,5%, (b) 2,5%:5%, (c) 2,5%:10%, (d) 5%:2,5%, (e)10%:2,5%

Material Ni-TiO₂ dengan persen mol Ni 2,5%; 5% dan 10% memiliki λ 403,648 nm; 390,690 nm dan 389,457 nm sedangkan nilai *band gap*-nya 3,080 eV; 3,182 eV dan 3,192 eV. Nilai *band gap* tersebut mendekati nilai *band gap* TiO₂ anatase, yaitu 3,20 eV. Adanya penambahan dopan Ni menyebabkan terjadinya pergeseran *band gap* TiO₂ yang mengalami penurunan, seperti terlihat pada tabel 5.6. Seperti yang dilakukan Purnama (2013) yang mendoping TiO₂ menggunakan logam Ni mengalami penurunan *band gap* setelah didoping. Besarnya *band gap*

TiO₂ adalah 3,33 eV. Selanjutnya, dilakukan doping Ni dengan berbagai rasio mol. Pada rasio Ni-TiO₂ 1:100 menghasilkan *band gap* 2,71 eV dan rasio 10:100 sebesar 1,85 eV. Penurunan *band gap* disebabkan karena adanya dopan ion Ni²⁺ yang masuk ke dalam struktur TiO₂.

Tabel 5.6. Nilai λ serta *band gap* Ni-TiO₂ hasil sintesis

Semikonduktor	λ (nm)	<i>Band gap</i> (eV)
Ni-TiO ₂ 2,5%	403,648	3,080
Ni-TiO ₂ 5%	390,690	3,182
Ni-TiO ₂ 10%	389,457	3,192

Pada tabel 5.5. terlihat adanya kenaikan intensitas serapan di daerah sinar tampak. Hal ini disebabkan adanya Ni yang masuk ke dalam struktur TiO₂ sehingga mampu menyebabkan terjadinya eksitasi elektron 3d milik Ni ke pita konduksi TiO₂. Sesuai dengan penelitian Niu, dkk., (2013) menyatakan adanya kenaikan serapan di daerah sinar tampak juga disebabkan adanya formasi level energi dopan di celah pita TiO₂. Elektron 3d akan tereksitasi dari level energi dopan ke pita konduksi TiO₂. Sampel dengan kadar Fe yang tinggi dimungkinkan terjadi adanya transfer muatan antar ion yang berinteraksi. Hal ini sesuai dengan yang diharapkan bahwa penambahan Ni mampu menurunkan *band gap* TiO₂ sehingga doping Ni dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis. Semakin meningkatnya persen mol Ni yang ditambahkan, semakin kecil terjadinya penurunan *band gap*. Penurunan *band gap* terbaik pada komposisi Ni 2,5%. Pemberian dopan Ni pada fotokatalis TiO₂ mampu meningkatkan kinerja katalis TiO₂.

Material N-TiO₂ dengan persen mol N 2,5%; 5% dan 10% memiliki λ 401,921 nm; 396,904 nm dan 394,541 nm, sedangkan nilai *band gap*-nya 3,093 eV; 3,132 eV dan 3,151 eV. Nilai *band gap* tersebut mendekati nilai *band gap* TiO₂ anatase, yaitu 3,20 eV (Sikong *et al.*, 2008). Adanya

penambahan dopan N menyebabkan terjadinya pergeseran *band gap* TiO₂ yang mengalami penurunan, seperti terlihat pada tabel 5.7.

Tabel 5.7. Nilai λ serta *band gap* N-TiO₂ hasil sintesis dengan variasi persen mol= 2,5; 5; 10%

Semikonduktor	λ (nm)	<i>Band gap</i> (eV)
N-TiO ₂ 2,5%	401,921	3,093
N-TiO ₂ 5%	396,904	3,132
N-TiO ₂ 10%	394,541	3,151

Seperti terlihat pada tabel 5.7. adanya penambahan dopan N mampu meningkatkan serapan di daerah sinar tampak. Semakin besar persen mol N yang didopan, semakin kecil penurunan *band gap* yang dihasilkan. *Band gap* terkecil terdapat pada komposisi persen mol Ni 2,5 % yang bernilai 3,093 dan mengalami kenaikan seiring dengan naiknya konsentrasi dopan N yang ditambahkan. Penurunan *band gap* material N-TiO₂ disebabkan karena naiknya pita valensi TiO₂ sehingga lebih dekat dengan pita konduksi TiO₂ akibat orbital *2p* nitrogen yang memiliki energi hampir sama dengan orbital *2p* oksigen. Sesuai dengan penelitian Yen, dkk., (2011) keberadaan orbital *2p* nitrogen yang membentuk level energi baru, mampu meningkatkan migrasi pembawa fotoeksitasi. Selain itu level energi baru ini tidak akan berfungsi sebagai pusat rekombinasi sehingga efisiensi fotokatalitik meningkat.

Material Ni-N-TiO₂ dengan rasio persen mol Ni:N=2,5%:2,5%; 2,5%:5%; 2,5%:10% memiliki *band gap* 3,087; 3,089; 3,141; eV sedangkan material Ni-N-TiO₂ dengan rasio mol N:Ni=2,5%:2,5%; 2,5%:5%; 2,5%:10% memiliki *band gap* 3,087; 3,111; 3,149 eV. Nilai *band gap* tersebut juga mendekati nilai *band gap* TiO₂ anatase yaitu 3,20 eV (Sikong, dkk., 2008). Penurunan *band gap* TiO₂ semakin kecil ketika komposisi persen mol Ni maupun N yang ditambahkan semakin besar. *Band gap* terkecil diperoleh dari komposisi persen mol Ni:N=2,5%:55. Adanya penambahan dopan Ni dan N menyebabkan

terjadinya pergeseran *band gap* TiO_2 murni yang mengalami penurunan, seperti terlihat pada tabel 5.8.

Tabel 5.8. Nilai λ dan *band gap* Ni-N- TiO_2 hasil sintesis

Komposisi Ni-N- TiO_2		λ (nm)	<i>Band gap</i> (eV)
Ni	N		
2,5 %	2,5%	402,436	3,089
2,5 %	5 %	402,697	3,087
2,5 %	10%	395,774	3,141
5 %	2,5%	399,590	3,111
10 %	2,5%	394,768	3,149

Katalis Ni-N- TiO_2 dapat bekerja pada sinar tampak jika *band gap* yang dihasilkan di bawah dari *band gap* Ni-N- TiO_2 murni (3,2 eV), supaya panjang gelombang yang dihasilkan dapat masuk ke dalam *range* sinar tampak, yaitu 400–750 nm. Tabel 5.8 menunjukkan bahwa dopan Ni maupun N dapat menurunkan *band gap* TiO_2 . Hal ini sesuai dengan yang diharapkan bahwa penambahan Ni dan N mampu menurunkan *band gap* TiO_2 , sehingga material Ni-N- TiO_2 hasil sintesis dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis. Afrozi (2010) mensintesis Ni-N- TiO_2 untuk hidrogenasi. Pengaruh dopan Ni dan N dapat memperbaiki kinerja TiO_2 dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air pada sinar tampak. Semakin meningkatnya konsentrasi N yang ditambahkan dengan Ni yang tetap terjadi kenaikan *band gap*, kecuali pada konsentrasi 2,5 %. Semakin meningkatnya konsentrasi Ni yang ditambahkan, semakin besar *band gap* yang dihasilkan.

K. Hasil Analisis Gugus Fungsi dengan FTIR

Sebagaimana diketahui, spektrofotometer FTIR adalah alat untuk mengenal struktur molekul, khususnya gugus fungsional. Pengukuran dengan FTIR bertujuan untuk mengidentifikasi indikasi terbentuknya

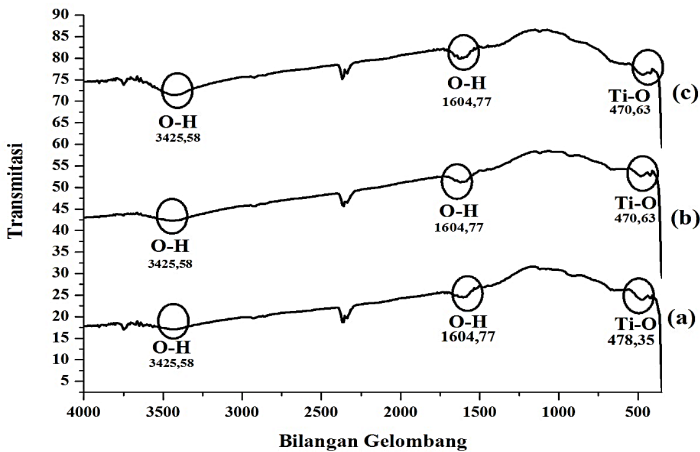
ikatan antara Ti dengan Ni maupun N hasil sintesis yang telah dilakukan. Hasil karakterisasi material Ni-TiO₂, N-TiO₂ dan Ni-N-TiO₂ disajikan pada gambar 5.13. Gugus fungsional TiO₂ terdapat pada daerah 540 cm⁻¹ dan 690 cm⁻¹. Serapan utama yang muncul pada spektra FTIR pada daerah 500–900 yang merupakan serapan khusus pada material TiO₂. Pita serapan pada daerah 3448 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur dari O-H milik Ti-OH, sedangkan serapan pada daerah 1635 cm⁻¹ merupakan vibrasi tekuk O-H milik H₂O yang terserap pada permukaan material fotokatalis (Kisch, 2000).

Spektra FTIR pada gambar 5.13a menunjukkan bahwa material Ni-TiO₂ memberikan daerah serapan yang berbeda pada spektra inframerah, tetapi tidak menunjukkan adanya serapan baru. Serapan vibrasi ulur Ti-O yang terdoping Ni pada TiO₂ adalah 500 cm⁻¹, mengalami pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil. Pergeseran ini diperkirakan terjadi karena terbentuknya ikatan Ti-O-Ni. Ikatan Ti-O-Ni memiliki vibrasi yang lebih rendah dibandingkan dengan vibrasi milik Ti-O-Ti. Perbedaan ini terjadi disebabkan karena jari-jari ionik Ni dan Ti berbeda. Ikatan Ni-Ti pada spektra ini tidak muncul karena ikatan tersebut berada pada bilangan gelombang di bawah 400 sehingga tidak terdeteksi FTIR.

Spektra FTIR pada gambar 5.13b material N-TiO₂ terlihat serapan utama pada daerah 540–900 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi ulur Ti-O. Pita serapan pada daerah 3448 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur O-H milik ikatan Ti-OH, dan serapan pada daerah 1635 cm⁻¹ merupakan vibrasi tekuk O-H milik H₂O yang terserap pada permukaan material fotokatalis. Pada material N-TiO₂, vibrasi ikatan Ti-O mengalami pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil. Hal ini dimungkinkan terjadi karena terbentuknya ikatan O-Ti-N pada material N-TiO₂. Puncak serapan pada daerah panjang gelombang 400-600 cm⁻¹ merupakan puncak serapan untuk ikatan Ti-O-Ti dan daerah puncak serapan ikatan Ti-N. Indikasi adanya N-O terlihat puncak serapan pada

daerah panjang gelombang 1200–1550 cm^{-1} (Kisch, 2000). Spektrum FTIR untuk N-TiO₂ hasil sintesis penelitian ini muncul puncak pada serapan 470,63 yang merupakan puncak untuk Ti-N. Adanya puncak pada 1.442,75 dan 1.473,62 mengindikasikan adanya komponen N-O.

Spektra material Ni-N-TiO₂ disajikan pada gambar 5.13c. Berdasarkan gambar tersebut, terlihat adanya serapan utama pada daerah 500–900 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur Ti-O pada TiO₂. Pita serapan pada daerah 3448 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur O-H milik ikatan Ti-OH, dan serapan pada daerah 1635 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk O-H milik H₂O yang terserap pada permukaan material fotokatalis. Spektrum 407,63 dan 1.473,62 merupakan spektrum dari Ti-N dan N-O. Seperti pada material Ni-TiO₂ dan N-TiO₂, efek penambahan Ni dan N menyebabkan terjadinya pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil. Hal ini terjadi karena terbentuknya ikatan Ti-O-Ni dan O-Ti-N. Pergeseran serapan TiO₂ menyebabkan terjadinya cacat kristal atau deformasi pada struktur kristal TiO₂, sehingga intensitas anatase juga menurun (Yen, dkk., 2011).



Gambar 5.13. Hasil karakterisasi FTIR: (a) Ni-TiO₂; (b) N-TiO₂ dan (c) Ni-N-TiO₂

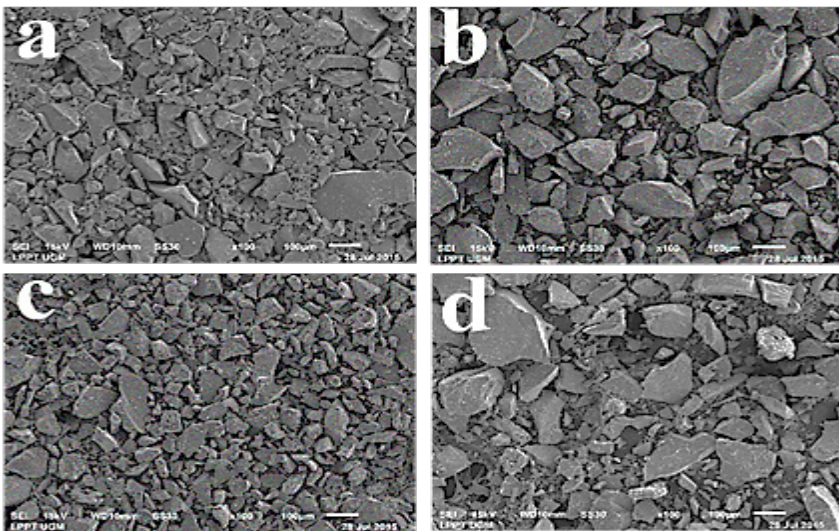
L. Hasil Karakterisasi Menggunakan SEM-EDX

Material TiO₂, Ni-TiO₂, N-TiO₂, Ni-N-TiO₂ hasil sintesis yang telah dikalsinasi, kemudian dikarakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy* (SEM-EDX) (6510 LA), yang dioperasikan pada tegangan 10kV. Analisis SEM-EDX ini digunakan untuk mengetahui tekstur, morfologi, komposisi, dan informasi kristalografi permukaan partikel. Hasil pencitraan material TiO₂, Ni-TiO₂, N-TiO₂ dan Ni-N-TiO₂ disajikan pada gambar 5.14. Dengan perbesaran 100x TiO₂ memiliki morfologi dan bentuk yang berbeda-beda, hal ini dikarenakan ada penambahan Ni maupun N pada saat sintesis. Ni-TiO₂ menghasilkan morfologi permukaan yang lebih besar dibandingkan TiO₂ murni, permukaan berpori, morfologi permukaan yang kasar membentuk bongkahan batu. Sesuai dengan penelitian Rilda (2010) yang mendoping TiO₂ dengan Ni memperlihatkan topografi permukaan kasar membentuk bongkahan batu karang. Hasil SEM Choi, dkk., (2010) menunjukkan partikel sangat besar dan permukaan yang kasar. Selain itu, ukuran partikel menjadi lebih besar ketika dikalsinasi menggunakan suhu yang lebih tinggi. Hasil EDX dalam penelitian ini terlihat bahwa Ni; NiO dan TiO₂ memiliki massa 1,73; 2,21 dan 85,87.

N-TiO₂ memiliki struktur yang lebih kecil dibanding TiO₂ murni, dan susunan yang teratur. Hasil EDX terlihat adanya TiO₂ dengan persen massa 86,75. Unsur N tidak dapat diketahui seberapa besarnya, hal ini dimungkinkan karena terlalu kecil persen mol N yang ditambahkan. Jinlong (2010) melaporkan bahwa penambahan dopan N ke dalam sistem fotokatalis TiO₂ menjadi komposit N-TiO₂ memiliki kendala sulitnya menghasilkan katalis dengan konsentrasi N yang tinggi.

Ni-N-TiO₂ menghasilkan morfologi permukaan yang lebih besar dibandingkan TiO₂ murni dan Ni-TiO₂, permukaan berpori, morfologi permukaan yang kasar membentuk bongkahan batu yang tidak teratur. Hasil EDX terlihat menunjukkan adanya persen massa Ti 51,66; persen

massa TiO_2 56,19; persen massa Ni yang terdopan sebesar 2,89; dan persen massa NiO 3,68. Pada material ini persen massa N yang terdopan sangat kecil sehingga tidak terdeteksi. Hasil penelitian Afrozi (2010) Ni-N-TiO_2 ukuran butir relatif kecil dengan sebaran yang merata dan tampak permukaan katalis lebih gelap. Ni(5\%)-TiO_2 persentase Ni terdopan 0,94% dan N sebesar 7,3%, sedangkan Ni(5\%)-TiO_2 sebesar 2,43% dan N sebesar 4,28.



Gambar 5.14. Hasil karakterisasi SEM: (a) TiO_2 , (b) Ni-TiO_2 , (c) N-TiO_2 dan (d) Ni-N-TiO_2

M. Uji Aktivitas Degradasi Fotokatalitik Metilen Biru

Uji aktivitas fotokatalitik dilakukan untuk mengetahui keberhasilan Ni-N-TiO_2 menggunakan metode sol gel dengan variasi persen mol Ni dan N. Pengujian degradasi warna dilakukan di dalam reaktor yang dilengkapi dengan lampu xenon 6.000K dengan jarak 20 cm dari sampel yang di dalamnya dilengkapi *magnetic stirrer*. Penurunan absorbansi dilihat menggunakan alat spektrofotometer UV-Vis tiap

15 menit selama 1 jam. Data hasil uji aktivitas degradasi metilen biru disajikan pada tabel 5.9 berikut.

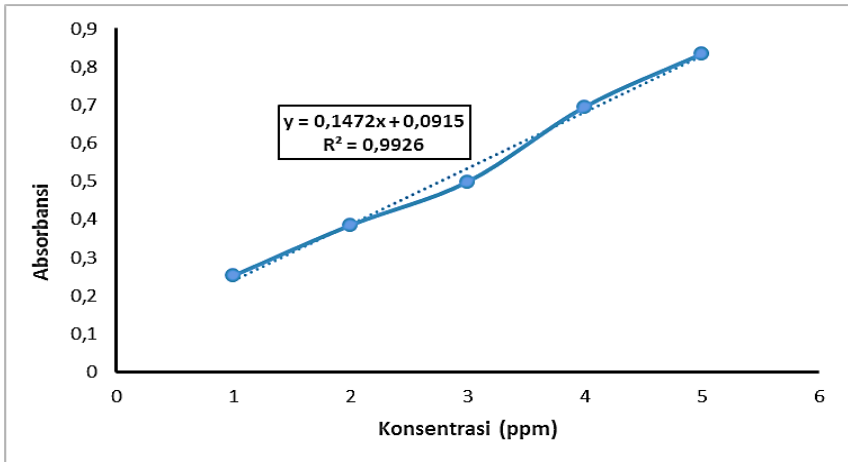
Tabel 5.9. Hasil uji aktivitas degradasi MB (absorbansi) oleh material Ni-N-TiO₂

No.	Waktu Penyinaran (menit)	Ni-N-TiO ₂ Ni:N 2,5%:2,5%	Ni-N-TiO ₂ N:Ni 2,5%:5%	Ni-N-TiO ₂ N:Ni 2,5%:10%	Ni-N-TiO ₂ N:Ni 5%:2,5%	Ni-N-TiO ₂ N:Ni 10%:2,5%
1	0	0,7816	0,7797	0,7812	0,7804	0,7813
2	15	0,4233	0,5728	0,5981	0,3657	0,4203
3	30	0,4119	0,5669	0,5823	0,3473	0,4127
4	45	0,4091	0,5431	0,5631	0,3145	0,3968
5	60	0,3154	0,4522	0,5122	0,2761	0,3427

Daya serap terhadap MB ditentukan dengan tujuan untuk mengetahui kemampuan adsorpsi dari adsorben yang dihasilkan terhadap larutan berwarna. Penentuan ini juga dapat digunakan untuk mengetahui luas permukaan yang dimiliki Ni-N-TiO₂. Daya serap yang semakin besar menunjukkan bahwa luas permukaannya juga semakin besar. Uji aktivitas ini dilakukan menggunakan sinar xenon 6.000K dengan jarak 20 cm dari sampel yang merupakan sinar yang memiliki panjang gelombang mendekati panjang gelombang sinar matahari (sinar tampak) karena TiO₂ yang didoping akan menurunkan *band gap* dan akan menggeser aktivitas panjang gelombang. Sesuai dengan penelitian Alfina (2015) yang menyatakan bahwa penyinaran menggunakan sinar matahari pada sistem fotokatalis dan larutan MB menghasilkan penurunan konsentrasi lebih tinggi dibandingkan dengan perlakuan dengan sinar UV maupun dalam kondisi gelap.

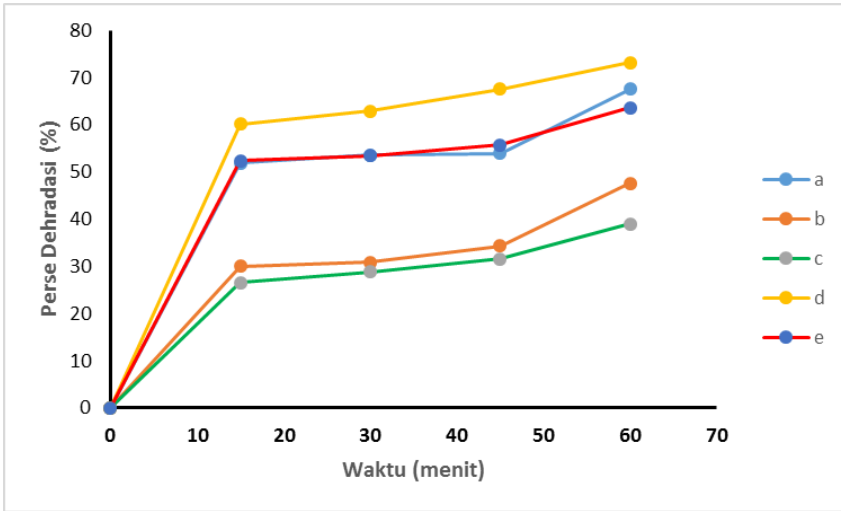
Uji aktivitas dilakukan dengan cara mencampurkan material ke dalam MB 5 ppm, kemudian diaduk menggunakan *stirrer* sambil disinari lampu xenon, selanjutnya diukur absorbansinya menggunakan

spektrofotometer UV-Vis. Pengamatan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada bilangan gelombang 700–500 nm, menunjukkan bahwa bilangan gelombang maksimum MB adalah 663 nm. Kurva kalibrasi MB disajikan pada gambar 5.15.



Gambar 5.15. Kurva hubungan antara konsentrasi dengan absorbansi MB

Berdasarkan gambar 5.15 didapati garis lurus hasil kalibrasi MB yang memenuhi persamaan $y = 0,1472x + 0,0915$ dengan $R^2 = 0,9926$. Persamaan ini yang akan digunakan untuk menentukan konsentrasi MB yang terdegradasi. Pengamatan dilakukan terhadap MB ketika dilakukan penyinaran. Semakin lama waktu penyinaran, warna biru dari MB semakin berkurang. Masing-masing sampel tersebut kemudian disentrifuge dengan kecepatan 390 rpm selama 7 menit dengan tujuan untuk memisahkan larutan dengan padatan. Selanjutnya diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil pengukuran masing-masing sampel fotokatalis disajikan pada gambar 5.16.



Gambar 5.16. Hubungan katalis Ni-N-TiO₂ dengan komposisi persen mol Ni:N = (a) 2,5%:2,5%, (b) 2,5%:5%, (c) 2,5%:10%, (d) 5%:2,5%, (e) 10%:2,5% terhadap persentase degradasi MB

Berdasarkan gambar 5.16. terlihat bahwa degradasi meningkat seiring dengan peningkatan waktu penyinaran yang digunakan. Sesuai dengan penelitian Syukur (2002) yang melakukan riset pengolahan limbah Cr(IV) dan fenol dengan fotokatalis serbuk TiO₂ dan CuO/TiO₂ terlihat bahwa peningkatan waktu reaksi menyebabkan bertambahnya jumlah Cr(IV) yang tereduksi dan tidak lagi mengalami peningkatan lagi setelah waktu reaksi lebih dari 5 jam. Permatasari (2015) juga melakukan studi degradasi metil oranye menggunakan fotokatalis TiO₂-N. Waktu iradiasi berbanding lurus dengan degradasi metil oranye. Pada kondisi sinar matahari dengan iradiasi 30–180 menit terjadi peningkatan degradasi metil oranye. Sedangkan pada menit 180–240 cenderung konstan.

Lama waktu penyinaran yang digunakan dalam proses degradasi menggambarkan lama interaksi antara fotokatalis dengan cahaya dan kontak antara MB dengan radikal OH[•]. Semakin lama waktu penyinaran, maka semakin banyak energi foton yang diserap oleh fotokatalis, sehingga radikal OH[•] yang terbentuk pada permukaan fotokatalis semakin banyak. Selain itu, semakin lama waktu penyinaran berarti

waktu kontak antara larutan metilen biru dengan fotokatalis semakin lama. Peningkatan degradasi ini disebabkan adanya energi foton dari sinar lampu xenon yang menyebabkan eksitasi elektron sehingga membentuk pasangan *hole* dan elektron. Elektron bereaksi dengan molekul O_2 pada permukaan TiO_2 untuk membentuk anion yang akan bereaksi dengan molekul H_2O untuk menghasilkan ion OH^- . Ion OH^- akan bereaksi dengan *hole* membentuk OH yang akan mendegradasi metilen biru.

N. Simpulan

Pemberian dopan tunggal Ni dan N dapat menurunkan *band gap* TiO_2 murni. Semakin meningkatnya persen mol Ni dan N yang ditambahkan (2,5%; 5%; 10%) pada saat sintesis, semakin kecil penurunan *band gap* yang dihasilkan. *Band gap* optimum pada penambahan dopan Ni dan N sebesar 2,5% dengan nilai *band gap* Ni- TiO_2 sebesar 3,080 eV dan Ni- TiO_2 sebesar 3,093 eV.

Pemberian dopan ganda Ni dan N dapat menurunkan *band gap* TiO_2 murni. Dengan komposisi Ni tetap (2,5%) dan komposisi N divariasi 2,5%; 5%; 10% terjadi kenaikan *band gap* seiring meningkatnya penambahan dopan N sedangkan dengan komposisi N tetap (2,5%) dan komposisi Ni divariasi 2,5%; 5%; 10% terjadi kenaikan *band gap* seiring meningkatnya penambahan dopan Ni. *Band gap* optimum pada komposisi penambahan dopan Ni:N = 2,5%:5% dengan nilai *band gap* Ni-N- TiO_2 sebesar 3,087 eV.

Uji aktivitas fotokatalis Ni-N- TiO_2 untuk degradasi metilen biru semakin meningkat seiring peningkatan waktu penyinaran dengan waktu efektif 60 menit. Persentase degradasi optimum pada penambahan katalis Ni-N- TiO_2 dengan komposisi Ni:N=2,5%:5% sebesar 73,203%.

Daftar Pustaka

- Ahmed S., M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown and M. A. Hashib. (2010). Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review, *Water Air Soil Pollutan.*
- Anshari, S.A., Khan, M.M., Ansari, M.O., and Cho, M.H. (2016). Nitrogen-doped Titanium Dioxide (N-doped TiO₂) for Visible Light Photocatalysis. *New J. Chem.*, 40, 3000-3009.
- Barbero, N., and Vione., D. (2016). Why Dyes Should not be Used to Test the Photocatalytic Activity of Semiconductor Oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 2130-2131.
- Cheng. (2012). Enhanced Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO₂ Anatase Nano-Particle under Simulated Sunlight Irradiation, *Energi Procedia*, 16, 598-605.
- Choi, J., Hyunwoong Park and michael R. (2010). Effects of single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO₂. *J. Phys. Chem.* 114, 783-792.
- Dolat. (2014). Preparation, Characterization and Charge Transfer Studies of Nickel-Modified and Nickel, Nitrogen co-modified Rutil Titanium Dioxide for Photocatalytic Application. *Chemical Engineering Journal*, 239, 149-157.
- Effendi, M. (2012). Analisis Sifat Optik Lapisan Tipis TiO₂ Doping Nitrogen yang Disiapkan dengan Metode Spin Coating. *Prosiding Pertemuan Ilmiah*. ISSN: 0853-0823.
- Fujishima, A., Kazuhito, H., and Hiroshi, I., (2005). TiO₂ Photocatalysis A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 12.

- Ghamsari, S. (2013). Room Temperature Synthesis of Highly Crystalline TiO₂ Nanoparticles. *Journal Materials Letters*, 92, 287-290.
- Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V.M., and Thirumarimurugan, M. (2015). Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review. *Indian J. Mater. Sci.*, 3, 1-16.
- Gurkan, Y.Y., Turken, N., and Cinar, Z. (2012). Photocatalytic Degradation of Cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and Sunlight Irradiation : Prediction of the Reaction Paths Via Conceptual DFT, *Chem. Eng. J.* 184. 113-124.
- Hakim, A. (2013). Sintesis dan Karakterisasi Fe- TiO₂, N- TiO₂ dan Fe-N- TiO₂. *Skripsi: Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.*
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., and Herrmann, J-M. (2001). Photocatalytic Degradation Pathway of Metylene Blue in Water. *App. Catal. B: Enviromental*, 31, 145-157.
- Hu, Che-Cian and Hsisheng T.. (2010). Structural Feature of p-type Semiconducting NiO as a co-Catalyst for Photocatalytic Water Splitting. *Journal of Catalysis*, 272.
- Huang, K., Xiong, L.C. and Liao, M. (2012). Research Article Preparation and Characterization of Visible-Light-Activated Fe-N Co-doped TiO₂ and Its Photocatalytic Inactivation Effect on Leukimia Tumors. *Int. J. Photoenergy*, 2012, Article ID 631435.
- Humayun, H., Raziq, F., Khan, A., Luo, W. (2018). Modification Strategies of TiO₂ for Potential Applications in Photocatalysis: Critical Review, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(2), 86-102.
- Ibram. (2011). Preparation and Characterization of Ni-Doped TiO₂ Material for Photocurrent and Photocatalytic Aplications. *Research Article Volume, 2012.*

- Ismail, A.A., and Bahnemann, D.W. (2014). Photochemical Splitting of Water for Hydrogen Production by Photocatalysis. *A Review: Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 85-101.
- Jafari, S., Investigation of Adsorption of Dyes Onto Modified Titanium Dioxide. (2016). *Thesis PhD*, Mikkeli University Consortium, Mikkeli, Finland.
- Jiang, C., Lee, K.Y., Parlett, C.M.A., Bayazit, M.K., Lau, C.C., Ruan, Q., Moniz, S.J.A., Lee, A.F., and Tang, J. (2015). Size-controlled TiO₂ Nanoparticles on Porous Hosts for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *App. Catal. A: General*, 1-3.
- Joshi, K.M., Patil, B.N. and Shrivastava V.S. (2011). Preparation, Characterization and Applications of Nanostructure Photocatalysts, *Arch. App. Sci. Res.*, 3(2), 596-605.
- Khan, H., and Swati, I.K. (2016). Fe³⁺-doped Anatase TiO₂ with d-d Transition, Oxygen Vacancies and Ti³⁺ Centres: Synthesis, Characterization, UV/vis Photocatalytic and Mechanistic Studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2-23.
- Kibasomba, P.M., Dhlamini, S., Maaza, M., Liu, C.P., Rashad M.M., Rayan, D.A., Mwakikunga, B.W. (2018). Strain and Grain Size of TiO₂ Nanoparticles from TEM, Raman Spectroscopy and XRD: The Revisiting of Williamson-Hall plot Method. *Results in Physics*, 9, 628-635.
- Lestari, M.W.. (2013). Sintesis dan Karakterisasi Nanokatalis CuO/TiO₂ yang Diaplikasikan pada Proses Degradasi Limbah Fenol. *Indo. J. Chem*, 2.
- Li. (2011). Preparation of N, Fe co-doped TiO₂ with Visible Light Response. *Powder Technol.*, 207, 165-169.

- Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates, J.T., (1995), Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Rules, *Chem. Rev.*, 95, 735-758.
- Motahari, F., Mozdianfard, and Faezah. (2014). NiO Nanostructural: Synthesis, Characterization and Photocatalyst Application in Die Pollution Waswater Treatment. *Article RSC Advances*.
- Pawar, M., Sendogdular, S.T., and Gouma, P. (2018). Review Article: A Brief Overview of TiO_2 Photocatalyst for Organics Dye Remediation: Case Study of Reaction Mechanisms Involved in Ce- TiO_2 Photocatalysts System. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 13.
- Radecka M., Rekas M, Trenczek-Zajac A, and Zakrzewsk K. (2008). Importance of the band gap energi and flat band potential for application of modified TiO_2 photoanodes in water photolysis. *J. Power Sources.*, 181, 46-55.
- Rahman, T. (2014). Sintesis Titanium Dioksida Nanopartikel. *Jurnal Integrasi Proses*. 5(1), 15-29.
- Sayilkan, F., Asilturk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpac, E., and Sayilkan, H. (2007). Preparation of re-usable photocatalytic filter For degradation of malachite green dye under UV and Vis-irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 12, 3.
- Slamet. (2012). Photocatalytic Reforming of Glysero-Water Over Nitrogen and Nickel-Doped Titanium Dioxide Nanoparticles. *Journal of Engineering & Technology* . IJET, 12, 06.
- Sun, X., Dong J., and Zhang, Y. (2010). Preparation of Nanocrystallin TiO_2 Photocatalyst of Ce/N-Codoped TiO_2 Particles for Production of H_2 by Photocatalytic Spitting Water, Under Visible Light. *Catal. Lett.*, 43, 87-90.

- Takashi, H., Sunagawa Y. S Myagmarjav, K Yamamoto, N Sato, and Muramatsu. (2003). Reductive Deposition of Ni-Zn Nanopartikel selectively on TiO₂ Fine Particles in the Liquid Phase. *Materials Transactions*, 44, 11.
- Yen, Wang, and Chang. (2011). Characterization and Photocatalytic Activity of Fe and N-co-Deposited TiO₂ and First Principles Study for Electronic Structure. *J. Solid State Chem.* 184, 2053-2060
- Yin, W.J., Chen, S., Yang, J.H., Gong, X.G., Yan, Y., and Wei, S.H. (2010). Effective Band Gap narrowing of Anatase TiO₂ by Strain Along a Soft Crystal Direction. *Applied Physics Letter*, 96.
- Zaleska, A. (2008), *Doped-TiO₂: A Review*, Recent Patents on Engineering, Bentham Science Publishers Ltd, 2, 157-164
- Zsolt, P. (2011). Synthesis, Morpho-structural Characterization and Environmental Application of Titania Photocatalysts Obtained by Rapid Crystallization. Ph.D *Dissertation*. University of Szeged, Babes-Bolyai University. Szaged, Hungary, Cluj-Napoca, Romania.