

ANALISIS SIFAT OPTIS LAPISAN TIPIS TiO₂:N UNTUK FOTODEGRADASI *DIRECT BLUE 71*

Yunita Indriyani, Heri Sutanto dan Iis Nurhasanah

Fakultas Sains dan Matematika, Jurusan Fisika, Universitas Diponegoro, Jl. Prof. H. Soedarto, S.H. Semarang;
Telp.024-76480822. Email: nurhasanah@fisika.undip.ac.id

Abstrak

Lapisan tipis TiO₂:N telah dideposisikan di atas substrat kaca menggunakan metode *sol-gel spray coating*. TiO₂ telah banyak diaplikasikan sebagai fotokatalis untuk fotodegradasi polutan organik. Celah energi TiO₂ (~3,2 eV) membatasi aktivitas fotodegradasinya hanya pada rentang panjang gelombang UV. Cahaya matahari yang tersedia melimpah, sebagian besar berupa cahaya tampak dan sebagian kecil cahaya UV. Penggunaan cahaya matahari untuk fotodegradasi memerlukan fotokatalis dengan celah energi < 3.0 eV. Pada penelitian ini, nitrogen digunakan sebagai *dopan* untuk memperkecil celah energi TiO₂, sehingga TiO₂ dapat bekerja aktif untuk fotodegradasi menggunakan sinar matahari. Titanium (IV) isopropoxide digunakan sebagai sumber Ti dan urea sebagai sumber nitrogen pada larutan prekursor TiO₂:N. TiO₂:N dideposisikan di atas *hotplate* pada temperatur 450°C. Sifat optis, struktur kristal dan morfologi permukaan TiO₂:N berturut-turut diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis, XRD, dan SEM. Keberadaan nitrogen dalam TiO₂:N dianalisis menggunakan EDX. Kemampuan fotokatalitik TiO₂:N diuji untuk fotodegradasi pewarna DB 71 dengan konsentrasi 10 ppm di bawah radiasi sinar matahari dan lampu UV C selama 3 jam. Spektrum absorbansi yang tinggi teramati pada rentang panjang gelombang 284 – 354 nm yang menunjukkan TiO₂:N menyerap cahaya UV lebih baik daripada menyerap cahaya tampak. Celah energi TiO₂:N yaitu 2,84 eV bersesuaian dengan celah energi TiO₂ struktur *rutile* dan jenis *doping* N interstisial. Hal itu diperkuat dengan pola XRD yang menunjukkan puncak-puncak dominan bidang TiO₂ *rutile* (200), (210), (221), (321) dan satu puncak *brookite* (032). Fotodegradasi DB 71 menggunakan TiO₂:N lebih efektif dibandingkan dengan TiO₂ murni.

Kata kunci: *Direct Blue 71*, Fotodegradasi, Lapisan tipis, TiO₂:N

Abstract

N-Doped TiO₂ thin film has been deposited on glass substrate by sol gel spray coating method. TiO₂ applications have been reported in many fields such as pollutant organic photodegradation. The energy gap of TiO₂ (~3.2 eV) caused that photodegradation activity limited only under UV wavelength, while visible light from solar energy available abundantly. In this research, nitrogen was used as dopant to decrease the energy gap of TiO₂ so it could work actively under visible light wavelength. Titanium (IV) isopropoxide was used as Ti source and urea was used as nitrogen source for preparation of N-doped TiO₂ precursor solution. N-doped TiO₂ was deposited on hotplate at temperature of 450°C. Optical properties, crystalline structure and surface morphology of N-doped TiO₂ were examined by spectrophotometer UV-Vis, XRD, and SEM, respectively. Nitrogen existence in the N-doped TiO₂ was analyzed by EDX. Photocatalytic ability of N-doped TiO₂ was evaluated for photodegradation of DB 71 dye with concentration of 10 ppm under solar energy irradiation and UV C light for 3 hours. The highest absorbance spectrum was found at wavelength from 284 to 354 nm. It indicates strong UV light absorption. The energy gap of N-doped TiO₂ is 2.84 eV, refers to energy gap of TiO₂ rutile with interstitial doping N. This result agreement to XRD pattern that showed dominant peaks of TiO₂ rutile plane of (200), (210), (221), (321) and one brookite's peak (032). Photodegradation of DB 71 using N-Doped TiO₂ is more effective than pure TiO₂ under both solar light and UV C light irradiation.

Keywords : *Direct Blue 71, N-Doped TiO₂, Photodegradation, Thin film*

1. PENDAHULUAN

Perkembangan pesat ilmu pengetahuan dan teknologi mendorong pertumbuhan berbagai sektor industri di Indonesia. Salah satunya, yaitu: industri tekstil yang menghasilkan limbah cair pewarna yang sulit untuk didegradasi secara alami (*non biodegradable*). Beberapa metode yang dapat digunakan untuk mendegradasi limbah cair pewarna, antara lain: adsorpsi dan koagulasi, AOP (*Advanced Oxidation Processes*) yang melibatkan pereaksi UV/H₂O₂, UV/*Fenton's* sebagai zat pengoksidasi dan melalui proses fotodegradasi. menyebutkan material semikonduktor yang dapat digunakan untuk proses fotodegradasi, antara lain: TiO₂, ZnO, CdS, WO₃, dll (Carp dkk., 2004). TiO₂

banyak dimanfaatkan dalam proses fotodegradasi karena memiliki kestabilan termal dan kimia yang tinggi, tidak beracun dan relatif murah (Nakata dan Fujishima, 2012). TiO₂ memiliki tiga struktur kristal dengan celah energi berbeda-beda, yaitu: *anatase* (~3,2 eV untuk celah energi tak langsung), *rutile* (~3,0 eV untuk langsung dan ~3,1 untuk tak langsung) dan *brookite* (~3,1 untuk langsung dan ~3,4 eV untuk tak langsung). Namun, celah energi TiO₂ yang relatif lebar ~3,2 eV, membatasi aplikasi fotodegradasinya hanya pada daerah UV, sedangkan cahaya tampak yang berasal dari cahaya matahari tersedia melimpah (Anpo dan Takeuchi, 2003).

Nitrogen merupakan salah satu material yang

diketahui dapat menggeser daerah serapan TiO_2 hingga cahaya tampak, karena menyebabkan penyempitan celah energi pada TiO_2 (Asahi dkk., 2001). Selain itu, nitrogen dianggap sebagai *dopan* yang baik karena memiliki ukuran atom yang mirip oksigen, energi ionisasi kecil dan stabilitas yang baik (Chen dan Burda, 2008). Lebih jauh lagi, nitrogen dapat memperbaiki sifat optis TiO_2 , sehingga dapat meningkatkan kualitas lapisan tipis yang dihasilkan (Li dkk., 2009). Sumber *dopan* nitrogen yang biasa digunakan antara lain ammonia (NH_3), gas nitrogen (N_2), urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) dan lain-lain. Urea sebagai sumber *dopan* memiliki beberapa kelebihan, yaitu: mudah untuk diperoleh, tidak memerlukan perlakuan khusus dan elektron-elektron pada urea lebih leluasa bergerak dari satu atom ke atom yang lain, sehingga dapat mempersempit celah energi TiO_2 (Effendi dan Bilalodin, 2012). Nitrogen di dalam TiO_2 dapat mengubah struktur celah energi dengan memasukkan orbital 2p nitrogen ke orbital 2p oksigen (Ghicov dkk. 2006). Penggabungan nitrogen ke dalam TiO_2 terjadi dalam dua bentuk menghasilkan celah energi yang berbeda, yaitu: substitusi ($\sim 3,06$ eV) dan interstisi ($\sim 2,46$ eV). *Doping* substitusi melibatkan pergantian oksigen dengan pembentukan $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, sedangkan *doping* interstisi melibatkan penambahan N untuk kisi TiO_2 dan formasi dari TiO_2N_x (Dunnill dan Parkin, 2011).

Pada penelitian ini, lapisan tipis TiO_2 di-*doping* nitrogen ($\text{TiO}_2:\text{N}$) dideposisikan menggunakan metode *sol gel spray coating* dengan urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ sebagai sumber nitrogen. Sifat optis lapisan tipis $\text{TiO}_2:\text{N}$ dianalisis dan diujikan untuk fotodegradasi pewarna *Direct Blue 71* (DB 71) menggunakan cahaya matahari dan cahaya UV. *Doping* nitrogen menggeser ujung absorpsi ke panjang gelombang lebih besar yang menghasilkan pengecilan celah energi. Lapisan tipis $\text{TiO}_2:\text{N}$ menunjukkan aktivitas fotodegradasi lebih baik dibandingkan lapisan tipis TiO_2 tanpa *doping*.

2. METODE

2.1. Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu: Titanium (IV) isopropoxide ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) (Sigma Aldrich, 97%), isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) (Merck, 99,5%), Asam Asetat (CH_3COOH) (Merck, 100%), Metanol (CH_3OH) (Merck, 99,9%) dan urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (Merck, 99%). Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu: *Hotplate magnetic stirrer* (Yellow line), *spray gun* (Krisbow HS-80), kompresor (Krisbow), lampu uv c (Electronic ballast), spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu), *X-Ray Diffractometer* (Shimadzu) dan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (JEOL).

2.2. Metode penelitian

Preparasi Larutan Prekursor $\text{TiO}_2:\text{N}$

Larutan prekursor $\text{TiO}_2:\text{N}$ 0,2 M dibuat menggunakan metode *sol-gel* dengan perbandingan mol TTiP:urea yaitu 1:6. Larutan prekursor dibuat dengan melarutkan 3,17 ml TTiP ke dalam 9,5 ml isopropanol pada temperatur ruang kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 60 menit. 10,3 ml asam asetat ditambahkan ke dalam larutan dan diaduk kembali selama 15 menit, selanjutnya 24 ml metanol ditambahkan dan diaduk selama 15 menit. Setelah itu, 4,13 g urea sebagai sumber nitrogen dimasukkan ke dalam larutan dan proses pengadukan dilanjutkan hingga diperoleh larutan yang homogen.

Proses Deposisi Lapisan Tipis $\text{TiO}_2:\text{N}$

Lapisan tipis $\text{TiO}_2:\text{N}$ dideposisikan di atas substrat kaca menggunakan teknik *spray coating*. Substrat kaca dibersihkan terlebih dahulu menggunakan metanol, aseton dan akuades. Selanjutnya, substrat kaca dikeringkan dengan cara didiamkan selama 5 menit. Substrat kaca yang telah kering diletakkan di atas *hot plate* dengan suhu 450°C selama 30 menit. 35 ml larutan prekursor $\text{TiO}_2:\text{N}$ disemprotkan secara merata ke atas substrat kaca menggunakan *spray gun* selama $\pm 1,5$ jam dengan jarak antara substrat kaca dengan *spray gun* yaitu 30 cm.

Karakterisasi Lapisan Tipis $\text{TiO}_2:\text{N}$

Sifat optis lapisan tipis $\text{TiO}_2:\text{N}$ dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Celah energi lapisan tipis $\text{TiO}_2:\text{N}$ ditentukan menggunakan metode Tauc plot untuk transisi tidak langsung berdasarkan Persamaan (1).

$$(abv)^{1/2} = B(bv - E_g) \quad (1)$$

dengan, a adalah koefisien absorpsi, bv adalah energi foton, B adalah konstanta, dan E_g adalah celah energi (Ilican dkk., 2007). Struktur kristal $\text{TiO}_2:\text{N}$ dianalisis menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD). *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) digunakan untuk menganalisis morfologi permukaan dan komposisi unsur lapisan tipis $\text{TiO}_2:\text{N}$.

Pengujian Fotodegradasi *Direct Blue 71*

Kemampuan fotodegradasi lapisan tipis $\text{TiO}_2:\text{N}$ diujikan pada larutan DB 71 dengan konsentrasi 10 ppm. Larutan DB 71 dimasukkan ke dalam tiga wadah berukuran $9 \times 8 \times 5$ cm dengan volume 40 mL. Satu wadah tanpa diberi lapisan tipis dan dua wadah masing-masing diberi lapisan tipis TiO_2 dan $\text{TiO}_2:\text{N}$. Cahaya matahari dan lampu UV C digunakan sebagai sumber cahaya fotodegradasi. Fotodegradasi menggunakan sumber cahaya matahari dilakukan mulai pukul 10.00-13.00 WIB, sedangkan untuk sumber lampu UV dilakukan dalam kotak tertutup dengan jarak antara wadah

dan lampu UV yaitu 25 cm. Larutan DB 71 diambil setiap 30 menit dari 0 menit sampai 180 menit, kemudian diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Efisiensi fotodegradasi dihitung menggunakan Persamaan (2).

$$\eta (\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

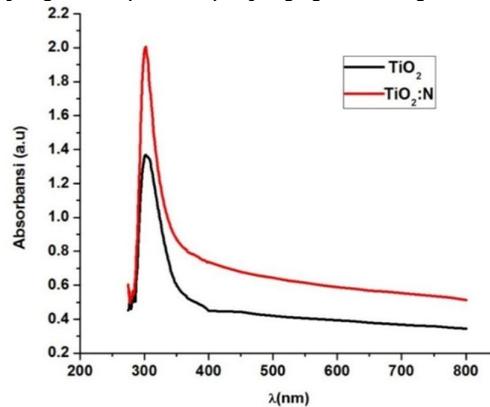
dengan C_0 dan C_t adalah konsentrasi awal dan konsentrasi akhir setelah fotodegradasi larutan DB 71.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Sifat Optis Lapisan Tipis TiO₂:N

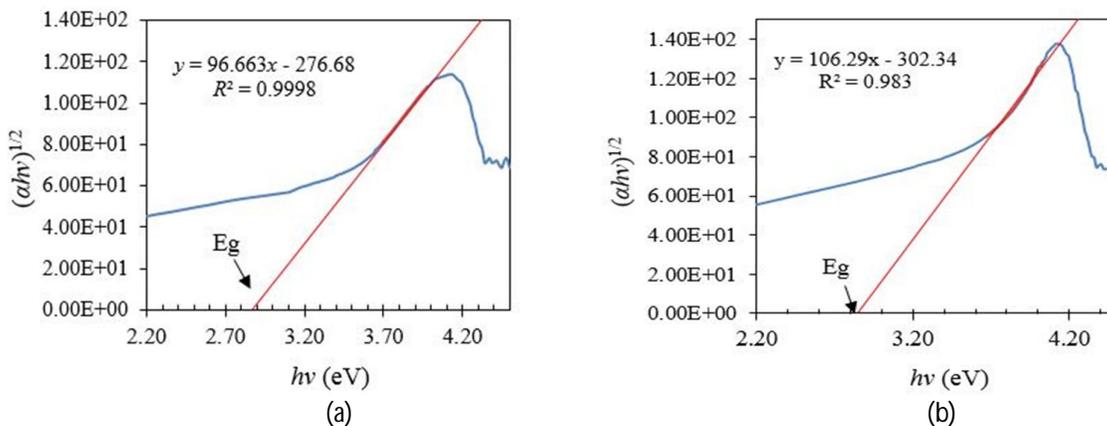
Spektrum absorbansi lapisan tipis TiO₂ dan TiO₂:N ditunjukkan pada Gambar 1. Absorbansi yang tinggi terlihat pada rentang panjang gelombang 284 – 354 nm yang merupakan daerah UV (200 - 400 nm) dengan puncak absorbansi pada panjang gelombang 302 nm. Absorbansi lapisan tipis TiO₂:N lebih besar dari lapisan tipis TiO₂, mengindikasikan bahwa lapisan tipis TiO₂:N mampu menyerap cahaya lebih banyak dibanding TiO₂. Selain itu, terlihat ujung daerah serapan lapisan tipis TiO₂ berada pada panjang gelombang 432 nm, sedangkan untuk lapisan tipis TiO₂:N berada pada panjang gelombang 440 nm. Hal tersebut menunjukkan bahwa proses *doping* menggeser

ujung absorpsi ke panjang gelombang lebih besar.



Gambar 1. Spektrum absorbansi lapisan tipis TiO₂ dan TiO₂:N.

Gambar 2 menunjukkan grafik $(\alpha h\nu)^{1/2}$ sebagai fungsi $h\nu$. Ekstrapolasi linier grafik $(\alpha h\nu)^{1/2}$ sebagai fungsi $h\nu$ menghasilkan perpotongan garis pada $h\nu$ yang menunjukkan celah energi 2,86 eV untuk TiO₂ dan 2,84 eV untuk TiO₂:N. Celah energi lapisan tipis TiO₂:N lebih kecil dari celah energi lapisan tipis TiO₂ mengindikasikan terjadinya proses *doping* N ke dalam TiO₂. Celah energi sebesar 2,84 eV bersesuaian dengan tipe *doping* interstisi untuk TiO₂ berstruktur *rutile* (Dunnill dan Parkin, 2011). Hal ini diperkuat dengan analisis pola XRD lapisan tipis TiO₂:N.



Gambar 2. Grafik $(\alpha h\nu)^{1/2}$ sebagai fungsi $h\nu$ (a) TiO₂ (b) TiO₂:N

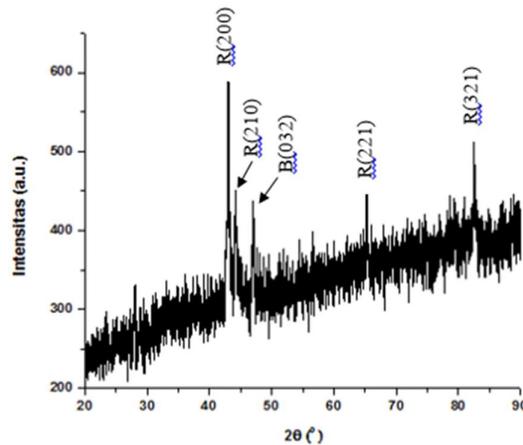
Pola XRD lapisan tipis TiO₂:N beserta bidang orientasinya ditunjukkan pada Gambar 3. Terlihat bahwa lapisan tipis TiO₂:N memiliki empat puncak difraksi pada 2θ sekitar 43,00°, 44,21°, 65,24° dan 82,53° yang menunjukkan struktur kristal *rutile* dengan bidang orientasi (200), (210), (221) dan (321) sesuai dengan JCPDS No 21-1276 serta 46,98° (032) yang merujuk pada struktur kristal *brookite* sesuai dengan JCPDS No 18-0875.

Morfologi permukaan lapisan tipis TiO₂:N dapat dilihat dari citra SEM pada Gambar 4. Terlihat bahwa permukaan lapisan tipis TiO₂:N didominasi dengan bulir-bulir berbentuk bola dengan diameter 0,3 sampai

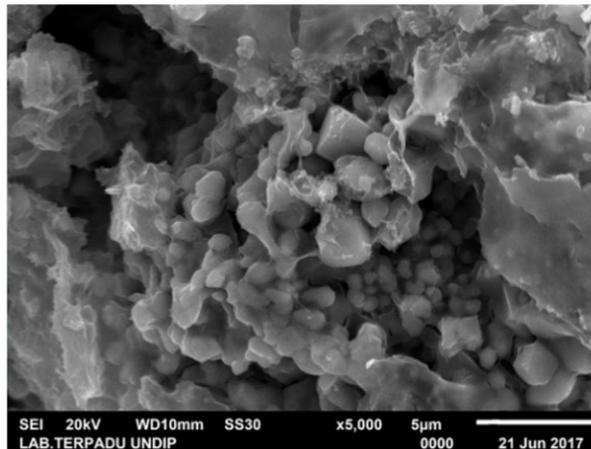
1,8 μm dan sisanya berbentuk kubus dengan sisi 2,1 sampai 2,4 μm. Analisis komposisi atom menggunakan EDX dilakukan terutama untuk memastikan keberadaan *dopan* N dalam lapisan tipis TiO₂:N. Tabel 1 merangkum komposisi atom lapisan tipis TiO₂:N. Terlihat bahwa atom O mendominasi dengan komposisi 85,72%, sedangkan komposisi Ti sebesar 14,08%. Nilai tersebut masih jauh dengan nilai stoikiometri perbandingan atom O dan atom Ti dalam TiO₂, yaitu 2 : 1. Begitu juga dengan komposisi atom nitrogen yang terkandung di dalam

TiO₂ masih sangat rendah yaitu 0,2%. Rendahnya atom N pada lapisan tipis TiO₂ dapat terjadi

dikarenakan ketika proses deposisi sebagian besar atom N terdesorpsi atau tidak melekat sempurna.



Gambar 3. Pola XRD lapisan tipis TiO₂:N



Gambar 4. Citra SEM permukaan lapisan tipis TiO₂:N

Tabel 1. Komposisi atom lapisan tipis TiO₂:N

Atom	keV	Mass%	Error%	Atom%
N	0,392	0,14	0,21	0,20
O	0,525	66,94	0,76	85,72
Ti	4,508	32,93	0,89	14,08

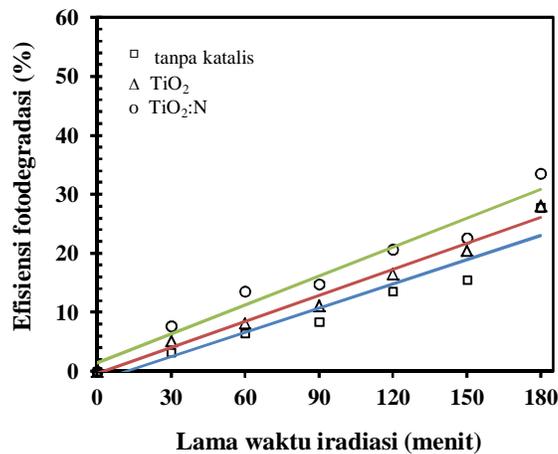
Fotodegradasi Pewarna *Direct Blue 71*

Fotodegradasi dilakukan di bawah cahaya matahari dan lampu UV C menggunakan larutan pewarna DB 71 (*Direct Blue 71*). Proses fotodegradasi menyebabkan pemutusan ikatan kimia larutan DB 71 dan menghasilkan CO₂ dan H₂O (Gustavsson dan Schuler, 2010). Pemutusan ikatan kimia larutan DB 71 terjadi semakin banyak dengan penambahan waktu proses fotodegradasi. Secara kuantitatif, efisiensi fotodegradasi larutan DB 71 dapat dilihat pada Gambar 6. Kinetika fotodegradasi larutan pewarna DB 71 menggunakan Lapisan tipis TiO₂: N maupun

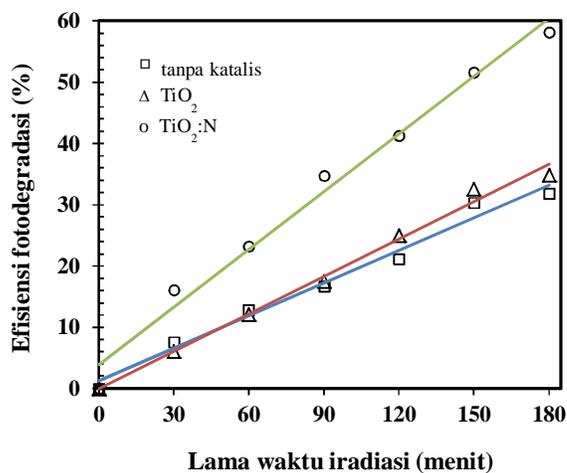
TiO₂ murni di bawah cahaya UV C dan cahaya matahari linier terhadap lama waktu radiasi. Efisiensi fotodegradasi larutan DB 71 dengan lapisan tipis TiO₂:N pada cahaya matahari adalah 33,54%, sedangkan pada lampu UV C adalah 58,13%. Hal tersebut menunjukkan bahwa fotodegradasi dengan cahaya matahari pada penelitian ini, masih kurang efektif dibandingkan dengan cahaya UV C. Fotodegradasi dengan radiasi cahaya matahari masih kurang efektif dibandingkan dengan lampu UV C. Hal tersebut dimungkinkan karena kemampuan absorpsi lapisan tipis TiO₂ pada daerah cahaya tampak lebih

kecil dibandingkan dengan daerah sinar UV, seperti yang terlihat pada Gambar 1. Namun demikian, terlihat bahwa efisiensi fotodegradasi larutan DB 71 dengan lapisan tipis TiO₂:N lebih tinggi daripada

dengan lapisan tipis TiO₂, baik dalam kondisi dengan cahaya matahari maupun dengan lampu UV C. Hal ini menunjukkan bahwa proses *doping* meningkatkan kemampuan fotodegradasi lapisan tipis TiO₂.



(a)



(b)

Gambar 6. Efisiensi fotodegradasi larutan DB 71 dibawah radiasi (a) cahaya matahari (b) lampu UV C

4. SIMPULAN

Lapisan tipis TiO₂:N berhasil dideposisikan pada substrat kaca menggunakan metode *sol-gel spray coating*. TiO₂:N memiliki celah energi sebesar 2,84 eV yang mengindikasikan bahwa N masuk ke dalam kisi TiO₂ secara interstisial. Struktur kristal lapisan tipis TiO₂:N tersusun oleh struktur *rutile* yang dominan dan struktur *brookite*. Efisiensi fotodegradasi dengan lapisan tipis TiO₂:N sebesar 33,54% di bawah radiasi cahaya matahari dan 58,13% di bawah radiasi sinar UV C. Lapisan tipis TiO₂:N lebih efektif dalam mendegradasi DB 71 dibandingkan dengan lapisan tipis TiO₂.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Anpo, M., Takeuchi, M., 2003. The Design and Development of Highly Reactive Titanium Oxide Photo catalysts Operating under Visible Light Irradiation. *Journal of Catalysis*, 216. 505-516.
- Asahi, R., Morikawa, T., Oikawa, K., Aoki, K., Taga, Y., 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science*, 293. 269-271.

- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 32. 33-177.
- Chen, X., Burda, C., 2008. The Electronic Origin of The Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Materials, *Journal of the American Chemical Society*, 130. 5018-5019.
- Dunnill, C., Parkin, I.P., 2011. Nitrogen-Doped TiO₂ Thin Films: Photocatalytic Applications for Healthcare Environments, *Dalton Transactions*, 40. 1635-1640.
- Effendi, M., Bilalodin, 2012. Analisis Sifat Optik Lapisan Tipis TiO₂ Doping Nitrogen yang Disiapkan dengan Metode Spin Coating, *Pertemuan Ilmiah XXVI HFI Jateng & DIY 2012*, Purworejo, Indonesia.
- Ghicov, A., Macak, J.M, Tsuchiya, H., Kunze, J., Haeublein, V., Frey, L., Schmuki, P., 2006. Ion Implementation and annealing for an Efficient N-Doping of TiO₂ Nanotubes, *Nano Letters*, 6. 1080-1082.
- Gustavsson, A., Schuler, E., 2010. Solar Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by TiO₂ Nanoparticle Composites, Thesis, *Physics of Materials and Biological Systems Radiation Physics*, University of Gothenburg, Gothenburg.
- Ilcan, S., Caglar, M., Caglar, Y., 2007. Determination of The Thickness and Optical Constants of Transparent Indium-doped ZnO Thin Films by The Envelope Method, *Materials Science-Poland*, 25. 709-718.
- Li, J.L., Ma, X., Sun, M.R., Li, X., Song, Z.L., 2009. Structure and Visible Photocatalytic of Nitrogen-doped Mesoporous TiO₂ Layer on Ti6Al4V Substrate by Plasma-based Ion Implantation, *Non ferrous Metals Society of China*, 19. 665-668.
- Nakata, K., Fujishima, A., 2012. TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 13. 169-189.