

PREPARASI TiO₂-TERSENSITIFKAN AgCl DENGAN TEKNIK REFLUKS DALAM SUASANA ASAM DAN KARAKTERISASINYA

Ratna Novita Sari, Hari Sutrisno*

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta, Jl. Colombo No. 1,
Kampus Karangmalang Yogyakarta 55281, Indonesia

*E-mail: sutrisnohari@uny.ac.id

ABSTRAK: Titanium dioksida (TiO₂)-tersensitifkan variasi prosen berat AgCl (TiO₂@AgCl): 0; 1,3; 3,4; 8,3 dan 15,2% dihasilkan dalam suasana asam. Material TiO₂@AgCl dipreparasi dari reaksi emulsi TiO₂ (rutile)-teradsorpsi ion Cl⁻, AgNO₃, dan HNO₃ dengan teknik refluks pada temperatur 150°C selama 6 jam. Keberadaan AgCl sebagai sensitiser terbentuk dari reaksi ion Cl⁻ yang teradsorpsi pada permukaan TiO₂(rutile) dengan ion Ag⁺ yang berasal dari larutan AgNO₃. Sampel TiO₂@AgCl yang berisi variasi % berat AgCl: 0; 1,3; 3,4; 8,3 dan 15,2% diperoleh dari reaksi TiO₂ (rutile) teradsorpsi ion Cl⁻ dengan variasi % berat perak (Ag): 0; 1,5; 3; 6 dan 9% yang berasal dari AgNO₃. Semua TiO₂@AgCl yang dihasilkan dikarakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD) dan Spektrofotometer UV-Vis Diffuse Reflectance. Dalam semua sampel (TiO₂@AgCl) mengandung anatase (*minor*), AgCl (*minor*) dan rutile (*major*), kecuali pada TiO₂ tanpa AgCl hanya berisi anatase (*minor*) dan rutile (*major*). Energi celah pita (E_g) sampel TiO₂@AgCl pada prosen berat AgCl: 1,3; 3,4; 8,3 dan 15,2% secara berturut-turut: 3,24; 3,00; 3,09 dan 2,95 eV, sedangkan pada TiO₂ tanpa AgCl sebesar 3,05 eV. Ukuran kristal masing-masing fasa dalam TiO₂@AgCl yaitu sekitar 5-9 nm untuk fasa anatase, 9-11 nm untuk fasa rutile dan 37-60 nm untuk fasa AgCl.

Kata Kunci: *pensensitif anorganik, teknik refluks, energi celah pita*

ABSTRACT: Titanium dioxide (TiO₂) sensitized AgCl variations in weight percent (wt%) (TiO₂@AgCl): 0; 1.3; 3.4; 8.3 and 15.2% were obtained on the acidic conditions (pH≈2). Materials of TiO₂@AgCl were obtained from the reaction of TiO₂(rutile) adsorbed Cl⁻ ions, AgNO₃, and HNO₃ via reflux technique at temperatures of 150°C for 6 hours. The existence of AgCl as sensitiser formed from the reaction of Cl⁻ ions are absorbed on the surface of TiO₂ (rutile) with Ag⁺ ions originating from AgNO₃ solution. Samples of TiO₂@AgCl that contain variations wt% AgCl: 0; 1.3; 3.4; 8.3 and 15.2% was obtained from the reaction of TiO₂(rutile) adsorbed Cl⁻ ions at variation wt% of silver (Ag): 0; 1.5; 3; 6 and 9% originating from AgNO₃. All of TiO₂@AgCl were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and UV-Vis Spectrophotometer Diffuse Reflectance. In all samples (TiO₂@AgCl) contains anatase (*minor*), AgCl (*minor*) and rutile (*major*), except on TiO₂ without AgCl only contain anatase (*minor*) and rutile (*major*). Band gap (E_g) of TiO₂@AgCl at AgCl variations in wt%: 1.3; 3.4; 8.3 and 15.2% is 3.24; 3.00; 3.09 and 2.95 eV respectively, whereas the band gap of TiO₂ without AgCl is 3.05 eV. The size of each crystal phase on TiO₂@AgCl is about 5-9 nm for the anatase phase, 9-11 nm for the rutile phase and 37-60 nm for AgCl phase.

Keywords: *anorganic sensitizer, technique reflux, band gap*

1. PENDAHULUAN

Titanium dioksida (TiO₂) atau titania merupakan semikonduktor tipe-n memiliki berbagai keunggulan, antara lain: kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap

korosi, ketersediaan yang melimpah di alam, dan harga relatif murah [1]. Selain itu, TiO₂ bersifat non toksik dan memiliki sifat redoks yaitu mampu mengoksidasi polutan organik, mereduksi sejumlah ion logam dalam larutan dan tersedia secara

komersial serta preparasinya yang mudah dilakukan di laboratorium [2]. Adanya keunggulan tersebut, TiO_2 diaplikasikan sebagai pewarna dalam industri cat, kertas, dan plastik [3], degradasi senyawa organik [4], penjernih air [5], antibakteri [6], fotokatalis [7], sel surya [8] dan pengembangan hidrofili aktif permukaan atau superfotohidrofili oleh sinar matahari atau ultra violet [9].

TiO_2 umumnya ditemukan dalam tiga tipe struktur kristal yaitu rutil (tetragonal), anatase (tetragonal), dan brookite (ortorombik) [8]. Kristal rutil dan anatase cukup stabil dan biasa digunakan sebagai fotokatalis. Secara fotokatalitik, anatase menunjukkan aktivitas yang lebih baik dari segi kereaktifan dibandingkan dengan rutil [10]. Energi celah pita (E_g) dari anatase sebesar 3,2 eV, sedangkan rutil sebesar 3,0 eV [11]. Harga energi celah pita tersebut berhubungan dengan maksimal serapan panjang gelombang yang berkisar dari 365 hingga 413 nm (daerah UV). Hal tersebut menjadi problem yang besar dalam aplikasi spektrum matahari berbasis TiO_2 , dikarenakan hanya 5% dari sinar matahari dalam daerah UV. Oleh karena itu, berbagai usaha dilakukan untuk memperbaiki respon TiO_2 terhadap sinar tampak [12].

Berbagai metode untuk sintesis TiO_2 telah banyak dilakukan, antara lain: sol gel, hidrotermal, solvotermal, elektrodeposisi, metal organik, MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*), sonokimia dan pengendapan [13]. Penelitian ini menggunakan metode pengendapan dengan teknik refluks, karena tingkat kemudahan dalam mengontrol temperatur dan tekanan sehingga struktur dan morfologi dapat direkayasa. Teknik refluks dengan temperatur 83°C selama 15 jam menghasilkan titanium dioksida fasa brookite dengan kemurnian tinggi dan campuran fasa rutil dan anatase terbentuk setelah dilakukan refluks selama 5-10 jam pada temperatur 70°C . Selain itu preparasi partikel anatase dan rutil berukuran nano diperoleh dengan metode hidrotermal dari

TiCl_4 [14]. Pada penelitian tersebut dilaporkan bahwa keasaman yang tinggi dari konsentrasi TiCl_4 mempengaruhi pembentukan rutil, sedangkan pada pH 3,4 - 8,2 dihasilkan anatase.

Pembentukan struktur kristal dalam sintesis TiO_2 dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya temperatur kalsinasi, pH larutan, konsentrasi pendadah, waktu reaksi (lama pengadukan) dan banyaknya air yang digunakan [15]. Faktor-faktor ini juga dapat mempengaruhi ukuran butir, komposisi atau transformasi fasa, dan kristalinitas dari TiO_2 . Salah satu faktor yang secara signifikan berpengaruh adalah pengaturan pH larutan. Penelitian oleh Wang *et al.* (2007) menunjukkan bahwa variasi pH larutan menghasilkan fasa TiO_2 yang berbeda [15]. Hal ini dikarenakan semakin tinggi pH larutan maka struktur fasa anatase yang terbentuk, sedangkan semakin rendah pH larutan maka fasa yang terbentuk terarah ke fase rutil. Selain itu, Youji *et al.* (2008) melaporkan bahwa dalam keadaan pH rendah (kondisi asam) permukaan TiO_2 akan bermuatan positif sehingga daya tolak antar partikel TiO_2 akan semakin besar [16]. Semakin besarnya daya tolak antar partikel akan mempengaruhi distribusi partikel.

Nanopartikel TiO_2 telah disintesis dengan berbagai macam prekursor, antara lain: titanium tetra iso propoksida (TTIP) [17], tetra butil orto titanate (TBOT) [18], titanium tetra klorida (TiCl_4) [19], disamping senyawa titanium lainnya. Prekursor TiO_2 yang digunakan akan mempengaruhi morfologi nanopartikel TiO_2 yang dihasilkan seperti luas spesifik permukaan, tingkat kristalinitas, dan ukuran kristalit produk yang akan sangat berpengaruh terhadap sifat dan kinerja TiO_2 dalam aplikasi.

Kinerja TiO_2 dapat ditingkatkan dengan cara meningkatkan aktivitas sifat optik agar terjadi pergeseran respon dari absorpsi sinar UV ke cahaya tampak. Ada 2 cara untuk merekayasa TiO_2 yaitu rekayasa kimia melalui penambahan pendadah (*chemical modification: doping*) dan

rekayasa kimia permukaan melalui penambahan sensitiser (*surface chemical modification: sensitization*) [20]. Zat pensensitif yang digunakan dalam penelitian ini adalah perak klorida yang memiliki konduktivitas yang baik dan stabil secara kimia [21]. Golongan perak halida terkenal sebagai material yang peka terhadap cahaya dan secara luas digunakan sebagai sumber bahan dalam fotografis film. Dalam proses fotografis, perak halida menyerap foton menghasilkan pasangan elektron (e^-) dan *hole* (h^+). Salah satu senyawa perak halida yang digunakan yaitu perak klorida. Sangchaya *et al.* (2012) [22] melaporkan bahwa serbuk $TiO_2@AgCl$ yang disintesis dengan metode sol gel menunjukkan efek fotokatalitik yang lebih efisien dibawah UV dan sinar tampak untuk degradasi metil biru (MB) dengan laju reaksi fotokatalitik yang dihasilkan sebesar 0,47 lebih tinggi dibandingkan dengan TiO_2 komersial (Degussa P25) sebesar 0,12. Hal tersebut menunjukkan bahwa dengan penambahan perak klorida yang bertindak sebagai sensitiser dapat meningkatkan aplikasi TiO_2 sebagai fotokatalis.

Berdasarkan hal di atas, penelitian ini berkaitan dengan rekayasa kimia permukaan melalui penambahan zat pensensitif $AgCl$ pada titanium dioksida. Tujuan penelitian yaitu menghasilkan dan mengkarakterisasi titanium dioksida (TiO_2)-tersensitifkan variasi prosen berat $AgCl$ ($TiO_2@AgCl$) dengan menggunakan teknik refluks dalam suasana asam.

2. BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian yaitu titanium tetra klorida ($TiCl_4$, Merck), perak nitrat ($AgNO_3$, Merck), asam nitrat (HNO_3 , Merck), hidrogen peroksida (H_2O_2 , Merck), tetrametil amonium hidroksida (NH_4OH , Merck), akuades dan minyak parafin.

Metode Preparasi TiO_2 -tersensitifkan $AgCl$

Prekursor TiO_2 (rutile) teradsorpsi ion Cl^- dihasilkan dari reaksi $TiCl_4$ dengan H_2O_2 dalam atmosfer udara [23]. Sebanyak 5 g prekursor TiO_2 (teradsorpsi ion Cl^-) tersebut dimasukkan ke dalam gelas ukur berukuran 250 ml. Selanjutnya, ke dalam gelas ukur tersebut, dimasukkan akuades sebanyak 50 ml dan diaduk selama 1 jam dengan pengaduk magnet (emulsi A). Emulsi A dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan ditambahkan tetes demi tetes larutan pekat HNO_3 hingga diperoleh $pH \approx 1$ (emulsi B). Sejumlah gram $AgNO_3$ dan tetrametil amonium hidroksida sebanyak 1 ml, dilarutkan masing-masing ke dalam lima buah gelas ukur 100 ml yang berisi 30 ml akuades yang disimbolkan sebagai larutan: P0, P1, P2, P3, dan P4. Kelima larutan tersebut dibuat untuk memenuhi variasi % berat Ag yaitu [$masa\ Ag/masa\ (Ag+TiO_2)$] $\times 100\%$ masing-masing sebesar: 0; 1,5; 3,0; 6,0 dan 9,0%. Selanjutnya, larutan P0 ditambahkan ke dalam emulsi B dan ditambahkan akuades hingga volume total emulsi sebanyak 100 ml. Emulsi campuran tersebut dirangkai dalam peralatan refluks (Gambar 1), selanjutnya diaduk dengan pengaduk magnet pada temperatur $150^\circ C$ selama 6 jam.



Gambar 1. Rangkaian peralatan refluks

Endapan hasil refluks selanjutnya didinginkan, didekantasi, dan dikeringkan dengan oven pada temperatur 110°C. Prosedur di atas dilakukan untuk masing-masing larutan: P1, P2, P3 dan P4. Padatan yang terbentuk secara berturut-turut disimbolkan dengan S-P0, S-P1, S-P2, S-P3 dan S-P4, dikarakterisasi dengan bantuan instrumen difraktometer sinar-X dan spektrofotometer UV-Vis *Diffuse Reflectance*.

Karakterisasi

Difraksi Sinar-X (XRD)

Difraktogram XRD semua sampel dihasilkan dari difraktometer sinar-X Rigaku MiniFlex 600-Benchtop dengan sumber radiasi dari logam Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Instrumen XRD dioperasikan pada tegangan 40 kV dan arus 15 mA. Data XRD diperoleh dari pengukuran $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ dengan interval $0,02^\circ$.

Analisis kristal secara kualitatif dilakukan dengan cara membandingkan difraktogram sampel dengan difraktogram standar dari data *Crystallography Open Database (COD)* dan *Inter-national Centre for Diffraction Data (ICDD)*. Fasa kristal secara kuantitatif dihitung menggunakan metode *Reference Intensity Ratio (RIR)* [24], sedangkan penentuan parameter kisi dan bidang kristal dari data difraksi sinar-X serbuk dilakukan dengan program U-Fit [25]. Penentuan ukuran kristal (D) dihitung dengan metode Debye-Scherrer [26] melalui persamaan (1).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

dengan, K adalah konstanta Scherrer = 0,9; λ = panjang gelombang sinar-X yang digunakan ($\lambda \text{ K}\alpha \text{ Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$); β = puncak pada setengah tinggi intensitas (FWHM = *Full Width at a Half Maximum*); dan θ = sudut difraksi atau sudut Bragg.

Spektrofotometer UV-Vis *Diffuse Reflectance*

Perhitungan energi celah pita (E_g) semua sampel dihasilkan dari pengukuran dengan alat spektrofotometri UV-Vis *Diffuse Reflectance*. Metode ini didasarkan pada pengukuran intensitas UV-Vis yang direfleksikan oleh sampel. Reflektansi yang terukur merupakan reflektansi yang dinyatakan dalam persamaan (2) :

$$R(h\nu) = \frac{R(h\nu) \text{ (sampel)}}{R(h\nu) \text{ (standar)}} \quad (2)$$

Nilai ini akan digunakan untuk mengetahui persamaan Kubelka-Munk [27-29] persamaan (3):

$$F(R(h\nu)) = \frac{(1-R(h\nu))^2}{2R(h\nu)} \quad (3)$$

Persamaan (2) memiliki hubungan dengan parameter α (koefisien absorptansi) dan s (koefisien hamburan reflektansi difusi), sedangkan $F(R(h\nu)) = \alpha/s$, sehingga persamaan (4) dapat ditulis:

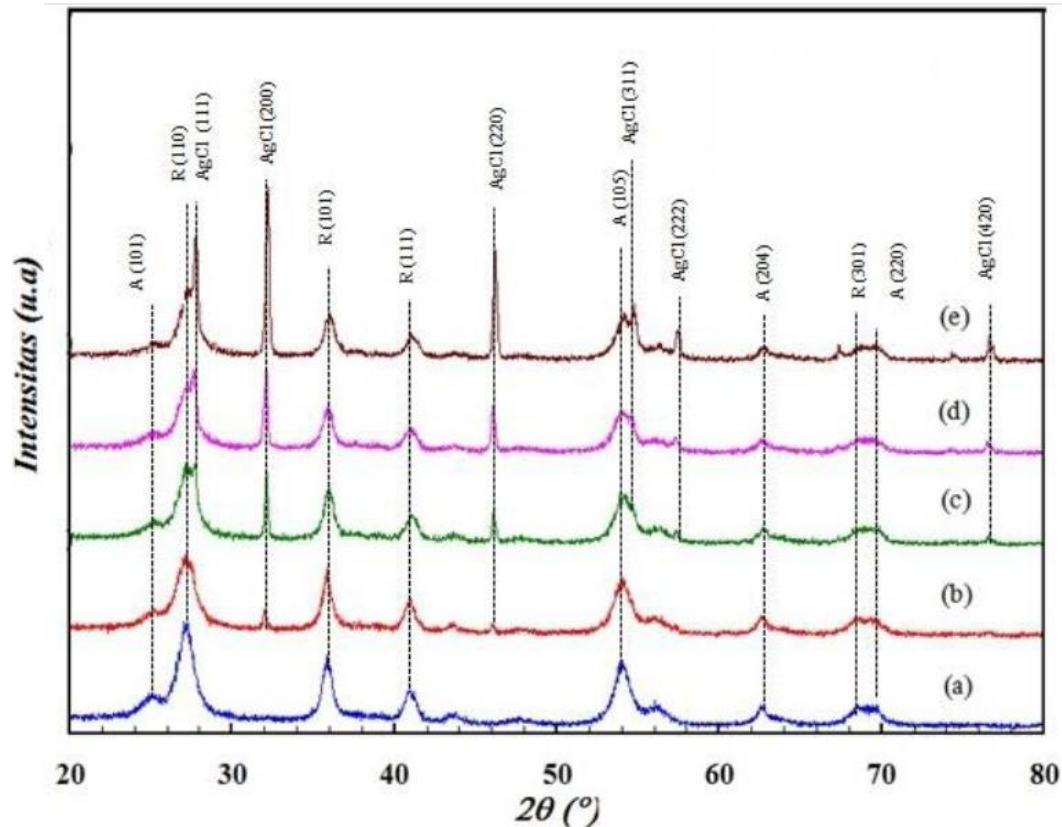
$$F(R(h\nu)) = \frac{\alpha}{s} = \frac{(1-R(h\nu))^2}{2R(h\nu)} \quad (4)$$

Spektrum UV-Vis *diffuse reflectance* menghasilkan kurva hubungan antara α/s dengan panjang gelombang (λ) atau absorptansi (A) dengan panjang gelombang (λ) [30]. α berkaitan dengan energi foton yang dinyatakan persamaan berikut [31]:

$$\alpha = A (E - E_g)^\gamma \quad (5)$$

dengan A merupakan tetapan yang bergantung dengan sifat-sifat material, E merupakan energi foton, E_g adalah energi celah pita dan γ merupakan tetapan yang memiliki nilai berbeda tergantung tipe transisi elektronik. Selanjutnya persamaan menjadi:

$$F(R(h\nu)) = \frac{\alpha}{s} = \frac{A(E - E_g)^\gamma}{s} \quad (6)$$



Gambar 2. Pola difraksi XRD TiO₂-tersensitifkan variasi % berat AgCl: (a). 0% (S-P0), (b). 1,3% (S-P1), (c). 3,4% (S-P2), (d). 8,3% (S-P3) dan (e). 15,2% (S-P4)

untuk transisi langsung (*a permitted direct transition*), nilai $\gamma = 1/2$, sehingga persamaan menjadi:

$$F(R(h\nu))^2 = \left(\frac{A}{s}\right)^2 (E - E_g) \quad (7)$$

sedangkan transisi tidak langsung (*a permitted indirect transition*), nilai $\gamma = 2$, sehingga persamaan menjadi :

$$F(R(h\nu))^{0,5} = \left(\frac{A}{s}\right)^{0,5} (E - E_g) \quad (8)$$

Nilai $h\nu$ ditentukan dengan persamaan (69):

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (9)$$

dengan, E_g = energi celah pita (eV), h = tetapan Planck ($6,624 \times 10^{-34}$ Js atau $4,1410^{-15}$ eV.s), c = kecepatan cahaya di udara (3×10^8 m/s), dan λ adalah panjang gelombang (nm), sehingga persamaan menjadi:

$$F(R(h\nu))^{0,5} = \left(\frac{A}{s}\right)^{0,5} (h\nu - E_g) \quad (10)$$

Perhitungan dilakukan pada setiap sampel dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk dimana E_g diperoleh dari grafik hubungan antara $h\nu$ dengan $(F(R(h\nu)))^{1/2}$. Energi celah pita (E_g) semikonduktor merupakan besarnya nilai $h\nu$ pada saat $(F(R(h\nu)))^{1/2} = 0$ yang diperoleh dari persamaan linier kurva tersebut .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Difraksi Sinar-X

Pola difraksi sinar-X dari padatan TiO₂ tersensitifkan berbagai variasi % berat AgCl (TiO₂@AgCl) ditampilkan pada Gambar 2. Berdasarkan pola XRD tersebut menunjukkan adanya 3 fasa yang terbentuk yaitu anatase, rutile dan AgCl. Fasa rutile ditandai dengan kehadiran puncak difraksi $2\theta = 27,20; 35,74; 40,90$ dan $68,24^\circ$ yang menunjukkan bidang-bidang kristal (hkl)

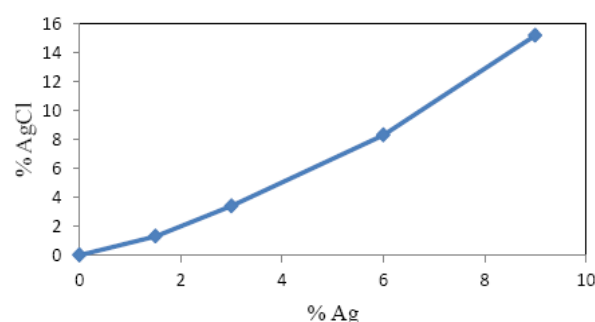
secara berturut-turut: (110), (101), (111) dan (301) yang sesuai dengan data standar dari kartu PDF No. 01-076-0322. Fasa anatase didukung dengan munculnya puncak-puncak difraksi pada daerah $2\theta = 25,23; 53,90; 62,63$ dan $70,30^\circ$ dari bidang kristal (hkl): (101), (105), (204) dan (220) sesuai dengan data standar dari kartu PDF No: 01-083-2243. Selain itu, pada sampel $\text{TiO}_2@AgCl$ dengan kode: S-P1, S-P2, S-P3, dan S-P4 menunjukkan adanya puncak difraksi pada daerah $2\theta = 27,85; 32,23; 46,23; 54,81; 57,41$ dan $76,76^\circ$ yang merupakan representasi bidang(bidang (hkl): (111), (200), (220), (311), (222) dan (420) yang sesuai dengan data standar dari kartu PDF No. 01-085-1355. Adanya puncak-puncak difraksi tersebut mengindikasikan adanya AgCl dalam sampel TiO_2 hasil sintesis. Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Tian & Zhang (2012) bahwa pada sampel AgCl, Ag@AgCl, AgCl@ TiO_2 dan AgCl@Ag@ TiO_2 yang dikarakterisasi dengan XRD menunjukkan adanya puncak difraksi yang identik dengan penelitian ini yaitu $2\theta = 27,80; 32,20; 46,20; 54,80; 57,50$ dan $76,70^\circ$ yang mengindikasikan puncak dari AgCl.

Hasil analisis kuantitatif dari data XRD dengan metode *Reference Intensity Ratio* (RIR) diperoleh data kuantitatif berupa komposisi % berat fasa anatase, rutil, dan AgCl yang ada dalam sampel sebagaimana pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi fasa rutil, anatase dan AgCl dalam $\text{TiO}_2@AgCl$

Kode $\text{TiO}_2@AgCl$	% berat Ag awal	Prosentase fasa (%)		
		Rutil	Anatase	AgCl
S-P0	0	81,0	19,0	0
S-P1	1,5	89,0	10,0	1,3
S-P2	3,0	92,0	4,2	3,4
S-P3	6,0	97,0	4,4	8,3
S-P4	9,0	82,0	3,2	15,2

Berdasarkan analisis kuantitatif tersebut menunjukkan prosentase fasa AgCl semakin meningkat seiring peningkatan % berat Ag yang digunakan pada awal sintesis, sebagaimana terlihat pada Gambar 3. Berdasarkan Gambar 3 tersebut menunjukkan bahwa ion Cl^- yang teradsorpsi pada prekursor TiO_2 belum semuanya dapat bereaksi dengan ion Ag^+ untuk membentuk kristal AgCl. Hal ini ditunjukkan grafik belum menunjukkan garis mendatar, sehingga masih memungkinkan peningkatan prosen kristal AgCl apabila prosen Ag awal sintesis dinaikkan.



Gambar 3. Hubungan % berat Ag awal sintesis vs % berat AgCl yang dihasilkan

Ukuran kristal pada kelima sampel $\text{TiO}_2@AgCl$ (S-P0, S-P1, S-P2, S-P3, dan S-P4) diperoleh dari data XRD yang dihitung dengan persamaan Debye-Scherrer (persamaan 1). Berdasarkan perhitungan kuantitatif dengan persamaan (1), dengan nilai β yang digunakan adalah nilai puncak-puncak maksimum yang dimiliki oleh fasa anatase pada bidang: (101) dan (200), rutil pada bidang: (110), (101) dan (111), sedangkan AgCl pada bidang: (200) dan (220) didapatkan data ukuran kristal pada Tabel 2.

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa sampel $\text{TiO}_2@AgCl$ berbagai variasi % AgCl mengandung fasa anatase dengan ukuran kristal pada rentang 5-9 nm, rutil 9-11 nm, sedangkan AgCl 37-60 nm. Ukuran kristal yang pada fasa anatase lebih kecil dibandingkan fasa rutil dan AgCl. Struktur anatase memiliki luas permukaan

serbuk yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan struktur rutile [32]. Semua sampel $\text{TiO}_2@AgCl$ (S-P1, S-P2, S-P3, S-P4, P5) memiliki fasa anatase, rutile dan AgCl yang cenderung menurun seiring dengan penambahan % berat Ag awal sintesis.

Analisis lebih lanjut dari data XRD dilakukan dengan bantuan program U-FIT untuk menentukan nilai parameter kisi fasa-fasa dari masing-masing sampel. Perhitungan nilai parameter kisi dan volume unit sel dengan program U-FIT dilakukan berdasarkan sudut puncak difraksi dan intensitas I/I₀.

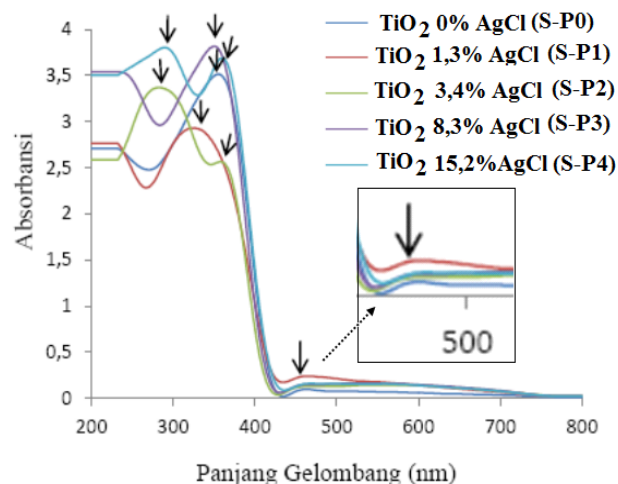
Tabel 2. Ukuran kristal fasa-fasa dalam $\text{TiO}_2@AgCl$ yang berisi berbagai variasi % berat AgCl

Kode $\text{TiO}_2@AgCl$	% berat AgCl	Ukuran Kristal (nm)		
		Rutile	Anatase	AgCl
S-P0	0	9,13	5,99	-
S-P1	1,3	9,19	9,04	60,57
S-P2	3,4	11,29	8,99	49,97
S-P3	8,3	10,26	7,18	37,77
S-P4	15,2	10,52	7,65	41,14

Hasil analisis parameter kisi dan volume unit sel pada semua sampel ditampilkan pada Tabel 3. Fasa anatase, rutile dan AgCl yang dihasilkan identik dengan hasil penelitian yang telah dilakukan peneliti terdahulu. Penelitian oleh Weirich *et al.* (2000), fasa anatase memiliki sistem kristal tetragonal, grup ruang $I4_1/amd$, parameter kisi: yaitu $a = b = 3,785 \text{ \AA}$ dan $c = 9,514 \text{ \AA}$ [33]. Menurut Swope *et al.* (1995), fasa rutile memiliki sistem kristal tetragonal, grup ruang $P4_2/mnm$, parameter kisi: $a = b = 4,594 \text{ \AA}$, $c = 2,958 \text{ \AA}$ [34], sedangkan penelitian Hull and Keen (1999), fasa AgCl memiliki sistem kristal kubik, grup ruang $Fm-3m$ dengan parameter kisi: $a = 5,5463 \text{ \AA}$ [35].

UV-Vis Diffuse Reflectance

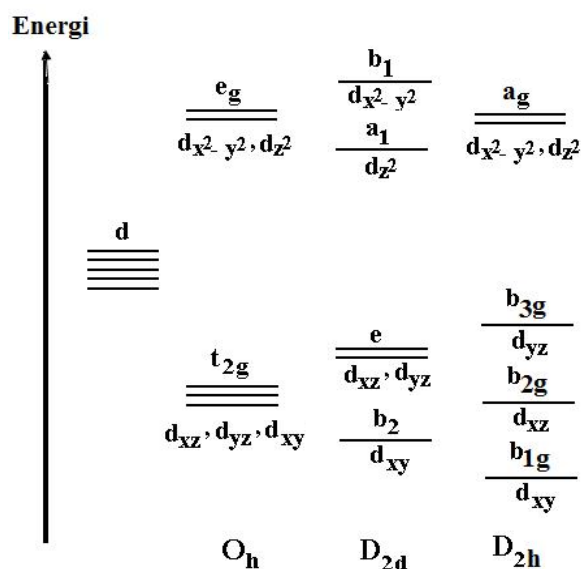
Karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis *Diffuse Reflectance* dilakukan untuk mengukur absorbansi atau kemampuan material untuk menyerap cahaya dan besarnya energi celah pita TiO_2 yang telah tersensitifkan perak klorida. Energi celah pita (E_g) merupakan jarak atau rentang energi pita konduksi dengan energi pita valensi. Nilai energi celah pita sangat penting karena berpengaruh terhadap kinerja semikonduktor dalam usaha untuk membentuk elektron dan *hole*. Selain itu, perbedaan energi celah pita juga akan berpengaruh terhadap energi foton atau cahaya yang dibutuhkan. Energi celah pita kecil akan membutuhkan energi cahaya yang kecil pula begitu sebaliknya.



Gambar 4. Spektra UV-Vis $\text{TiO}_2@AgCl$

Serbuk hasil sintesis sebelum dianalisis perlu dilakukan preparasi sampel terlebih dahulu pada kaca preparat dengan cara menempelkan serbuk $\text{TiO}_2@AgCl$ yang telah diemulsikan dengan sedikit etanol. Kaca preparat yang telah terlapis sampel dikeringkan pada temperatur ruang untuk menguapkan etanol. Sampel $\text{TiO}_2@AgCl$ akan mengadsorpsi pada panjang gelombang tertentu. Pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 200-800 nm. Kisaran panjang gelombang untuk UV adalah 180-380 nm sedangkan untuk *Visible* adalah 380-780 nm [36]. Karakterisasi UV-Vis diperoleh data absorbansi pada Gambar 4 menunjukkan

bahwa semua sampel $\text{TiO}_2@AgCl$ mengalami penyerapan energi yang terjadi pada panjang gelombang daerah sinar UV dan sinar tampak. Transisi elektron dalam fasa anatase dan rutile berbeda dikarenakan perbedaan simetri sehingga terdapat perbedaan *splitting* pada orbital d dari logam Ti.



Gambar 5. *Splitting* orbital 3d dari Ti^{4+} dalam simetri O_h , D_{2d} (anatase) dan D_{2h} (rutile)

Fasa anatase memiliki sistem kristal tetragonal, grup ruang $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}) [33] Rutile memiliki sistem kristal tetragonal, grup ruang $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14}) [34]. Masing-masing anatase dan rutile memiliki dua rumus unit sel per per sel Bravais ($Z^B = 2$) yaitu dua atom Ti dan empat atom O dalam sel Bravais. Simetri (*site symmetry*) dari dua atom Ti dalam anatase mengakomodasi dua atom ekuivalen yaitu D_{2d} , sedangkan dalam rutile yaitu D_{2h} [37]. Orbital 3d dari Ti^{4+} dalam fasa anatase dan rutile mengalami *splitting* dalam keadaan yang berbeda dilustrasikan pada Gambar 5. Orbital d dari Ti mengalami *splitting* menjadi t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) dan e_g (d_z^2 , $d_x^2-d_y^2$) apabila memiliki simetri oktahedral sempurna (O_h) Fasa anatase memiliki simetri D_{2d} sehingga orbital 3d dari Ti^{4+} mengalami *splitting* menjadi b_2 (d_{xy}), e (d_{xz} , d_{yz}), a_1 (d_z^2) dan b_1 ($d_x^2-d_y^2$). Adanya *splitting* tersebut, maka penyerapan energi

dalam fasa anatase untuk 4 transisi elektron yaitu dari orbital: b_2 (d_{xy}) atau e (d_{xz} , d_{yz}) ke a_1 (d_z^2), b_2 (d_{xy}) atau e (d_{xz} , d_{yz}) ke b_1 ($d_x^2-d_y^2$). Fasa rutile memiliki simetri D_{2h} sehingga orbital 3d dari Ti^{4+} mengalami *splitting* menjadi b_{1g} (d_{xy}), b_{2g} (d_{xz}), b_{3g} (d_{yz}) dan a_g ($d_x^2-d_y^2$, d_z^2). Dalam fasa rutile terjadi 3 transisi elektron yaitu dari orbital: b_{1g} (d_{xy}) atau b_{2g} (d_{xz}), atau b_{3g} (d_{yz}) ke a_g ($d_x^2-d_y^2$, d_z^2).

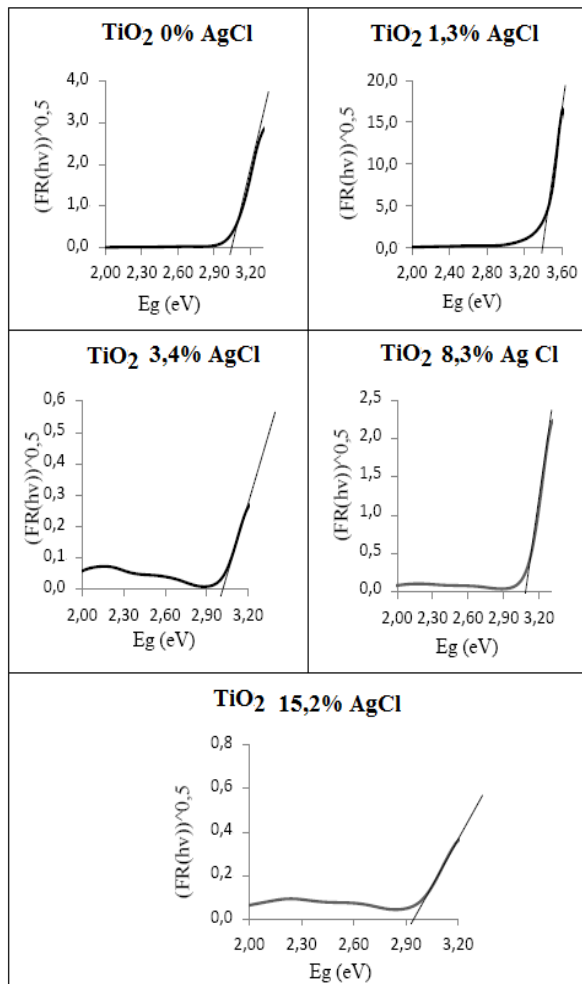
Penyerapan energi sampel $\text{TiO}_2@AgCl$ berbagai variasi % berat AgCl dapat dilihat pada Tabel 4. Dalam Tabel 4 menunjukkan bahwa semua $\text{TiO}_2@AgCl$ memiliki daerah serapan pada sinar UV: (323 – 360) nm dan sinar tampak: (462 – 559) nm.

Tabel 4. Panjang gelombang maksimum absorpsi $\text{TiO}_2@AgCl$

Kode Sampel ($\text{TiO}_2@AgCl$)	% berat AgCl	Panjang gelombang (λ , nm)	
		Tampak	UV
S-P0	0	462	355
S-P1	1,3	464	323
S-P2	3,4	553	358
S-P3	8,3	522	350
S-P4	15,2	559	360

Karakterisasi UV-Vis *Diffuse Reflectance* juga dilakukan untuk menentukan besarnya energi celah pita dari sampel $\text{TiO}_2@AgCl$ yang telah disintesis. Perhitungan energi celah pita dapat dilakukan dengan menggunakan persamaan (4) dan (9). Energi celah pita pada semikonduktor adalah $(h.c/\lambda)$ pada saat $(F(R')hv)^{1/2} = 0$, yang diperoleh dari perpotongan garis lurus yang ditarik memotong sumbu x pada grafik. Data energi celah pita dari sampel $\text{TiO}_2@AgCl$ dapat dilihat pada Gambar 6.

Penyerapan energi sampel $\text{TiO}_2@AgCl$ berbagai variasi penambahan perak dapat dilihat pada Tabel 5. Berdasarkan Tabel 5 dapat diketahui bahwa dengan adanya penambahansensitiser AgCl dengan variasi persen mol perak (P2, P3, P4) belum dapat



Gambar 6. Grafik fungsi Kubelka–Munk $(F(R')/hv)^{1/2}$ vs. energi absorpsi sinar (hv) dari sampel $TiO_2@AgCl$

Tabel 5. Nilai energi celah pita (E_g) dari sampel $TiO_2@AgCl$

Kode Sampel ($TiO_2@AgCl$)	% berat AgCl	Energi Celah Pita (eV)
S-P0	0	3,05
S-P1	1,3	3,42
S-P2	3,4	3,00
S-P3	8,3	3,09
S-P4	15,2	2,95

menurunkan energi celah pita (E_g) secara maksimal. Akan tetapi, pada sampel

$TiO_2@AgCl$ P5 memiliki energi celah pita yang berbeda dari sampel yang lainnya, dimana pada P5 diperoleh energi celah pita yang lebih kecil yaitu 2,95. Energi celah pita tersebut masih pada batas antara sinar UV dengan sinar tampak, sehingga perlu dilakukan penambahan perak yang lebih banyak lagi untuk mengoptimalkan penurunan energi celah pita pada sampel agar terjadi pergeseran respon TiO_2 dari sinar UV ke sinar tampak.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat ditarik kesimpulan Sampel TiO_2 -tersensitifkan perak klorida ($TiO_2@AgCl$) pada kondisi pH asam dengan variasi penambahan perak 0% (P1); 1,5% (P2); 3% (P3); 6% (P4); dan 9% (P5) menghasilkan struktur kristal rutil (mayor), anatas dan AgCl (minor). Ukuran kristal masing-masing sampel pada fasa anatas antara 5-9 nm, rutil 9-11 nm, dan AgCl 37-60 nm. Seiring dengan penambahan variasi persen mol Ag yang semakin banyak meningkatkan komposisi berat AgCl pada masing-masing sampel sebesar 1,3%; 3,4%; 8,3%; 15,2% dengan energi celah pita yang dihasilkan berturut-turut sebesar 3,24; 3,00; 3,09; 2,95 eV, sedangkan pada kontrol adalah 3,05 eV.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih diucapkan kepada Kaprodi Kimia, Ketua Jurusan Pendidikan Kimia dan Kepala Laboratorium FMIPA Terpadu, Universitas Negeri Yogyakarta .

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Radecka, M., Reka, M., Tenczek-Zwac, A. & Zakrzewska, K., 2008. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO_2 photonodes in water photocatalysis, *Journal of Power Sources*, 181: 46-55.
- [2] Rajh, T., Ostafin, A. E., Micic, O. I., Tiede, D. M., & Thurnauer, M. C.,

1996. Surface modification of small particle TiO₂ colloids with cysteine for enhanced photochemical reduction: An EPR study, *Journal Physics Chemistry*, 100(11): 4538 - 4545.
- [3] Chen, Y. H., Yi, Y. L., Rong, H. L., & Fu, S. Y., 2009. Photocatalytic degradation of p-phenylene-diamine with TiO₂-coated magnetic PMMA microspheres in an aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 163: 973 - 981.
- [4] Dastan, D. & Chaure, N. B., 2014. Influence of surfactants on TiO₂ nanoparticles grown by sol-gel technique, *International Journal of Materials Mechanics and Manufacturing*, 2: 21 - 24.
- [5] Smith, W., Shun, M., Ganhua, L., Alexis, C., Junhong, C. & Yiping, Z., 2010. The effect of Ag nanoparticle loading on the photocatalytic activity of TiO₂ nanorod arrays, *Chemical Physics Letters*, 485:171 - 175.
- [6] Huang, Z., Maness, P. C., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinski, S., & Jacoby, W. A., 2000. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130: 163 -170.
- [7] Venkatesh, R., Kartha, B. & Rajeshwara, S., 2012. Synthesis and characterization of nano TiO₂-SiO₂:PVA Composite, *International Nano Letters*, 2: 1 - 5.
- [8] Chekina, F., Samira B. & Sharifah B. A. H., 2013. Synthesis of Pt doped TiO₂ nanoparticles: characterization and application for electro-catalytic oxidation of l-methionine, *Sensors and Actuators B*, 177: 898 - 903.
- [9] Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M. & Watanabe T., 1998. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces, *Advance Material*, 10: 135 - 139.
- [10] Melemen, M., Xekoukoulotakis N. P., Mantzavinos, D. & Kalogerakis, N., 2009. Disinfection of municipal wastewater by TiO₂ photocatalysis with UV-A, visible and solar irradiation and BDD electrolysis, *Global NEST Journal*, 11: 357 - 363.
- [11] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Review*, (95): 69 - 96.
- [12] Anpo, M., & Takeuchi, M., 2003. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *Journal of Catalysis*, 216: 505 - 516.
- [13] Chen, Y., Yang, S., Wang, K. & Lou, L., 2005. Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photo-degradation of acid orange, *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172: 47 - 54.
- [14] Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z. & Qi, L., 1995. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles, *Chemistry of Material*, 7(4): 663 - 671.
- [15] Wang, P., Wang, D., Li, H., Xie, T., Wang, H. & Du, Z., 2007. A facile solution-phase synthesis of high quality water-soluble anatase TiO₂ nanocrystals, *Journal Colloid and Interface Science*, 314: 337 - 340.
- [16] Youji, L.I., Mingyuan, M.A., Wang, X. & Wang, X., 2008. Inactivated properties of activated carbon supported TiO₂ nanoparticles for bacteria and kinetic study, *Journal of Environmental Sciences*, 20: 1527 - 1533.
- [17] Nagamine, S., Sugioka, A., Iwamoto, H. & Konishi, Y., 2008. Formation of

- TiO₂ hollow microparticles by spraying water droplets into an organic solution of titanium tetraisopropoxide (TTIP) - effects of TTIP concentration and TTIP-protecting additives, *Journal Powder Technology*, 2: 168 - 175.
- [18] Yu, J., Wang, G., Cheng, B. & Zhou, M., 2007. Effects of hydrothermal temperature and time the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders, *Applied Catalysis Environmental*, 69:171 - 180.
- [19] Lee, M. S., Hong, S.S. & Mohseni, M., 2005. Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-Ag particles with sol-gel method using reduction agent, *Journal of Molecular Catalysis A*, 1-2: 135 - 140.
- [20] Chen, X. & Mao, S. S., 2007. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chemical Review*, 10: 2891-2959.
- [21] Yeo, S. Y., Lee, H. J. & Jeong, S. H., 2003. Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect, *Journal of Materials Science*, 38: 2143-2147.
- [22] Sangchaya, W., Sikonga, L. & Kooptarnonda, K., 2012. Comparison of photocatalytic reaction of commercial P25 and synthetic TiO₂-AgCl nanoparticles, *Procedia Engineering* 32: 590 -596.
- [23] Mu'izayanti, V.A. 2016. Preparasi TiO₂-tersensitifkan AgCl pada Kondisi pH Basa dan Aplikasinya sebagai Material Antiburam, *Skripsi*, FMIPA-UNY.
- [24] Klug, H. P., & Alexander, L., 1954. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York, John Wiley & Sons.
- [25] Evain, M., 1995. *U-Fit v1.3*. Nantes: Institute des Materiaux de Nantes. France.
- [26] Alexander, L. & Klug, H. P. 1950. Determination of crystallite size with the X-ray spectrometer, *Journal of Applied Physics*, 21: 137-142.
- [27] Kubelka, 1948. New contribution to the optics of intensely lightscattering materials. part I, *Journal of the Optical Society of America*, 38(5): 448 - 457.
- [28] Tandon, S. & Gupta, J., 1970. Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique, *Physica Status Solidi*, 38: 363 - 367.
- [29] Sreen, K., Poulouse, C. & Unni, B., 2008. Colored cool colorants based on rare earth metal ions, *Solar Energy Mater Solar Cells*, 92: 1462 - 1467.
- [30] Morales, A. E., Sanchez, M. E. & Pal, U., 2007. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Revista Mexicana de Fisica*, 53(5): 18 -22.
- [31] Ting, C. & Chen, S., 2000. Structural evolution and optical properties of TiO₂ thin films prepared by thermal oxidation of sputtered Ti films, *Journal of Applied Physics*, 88: 4628 - 4633.
- [32] Su, C., Hong, B.Y. & Tseng, C.M. 2004. "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide". *Catalysis Today* 96: 119 - 126.
- [33] Weirich, T. E., Winterer, M., Seifried, S., Hahn, H. & Fuess, H. 2000. "Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nano-crystalline anatase TiO₂". *Ultramicroscopy* 81(3-4): 263 - 270.
- [34] Swope, R. J., Smyth, J. R., & Larson, A. C., 1995. H in Rutile-type compounds: I. single-crystal neutron

- and X-ray diffraction study of H in rutile, *American Mineralogist*, 80: 448-453.
- [35] Hull, S. & Keen, D. A., 1999. Pressure-induced phase transitions in AgCl, AgBr, and AgI, *Physical Review B*, 59: 750 - 561.
- [36] Fesenden & Fesenden. 1997. “*Kimia Organik Jilid 1*”. Jakarta: Erlangga.
- [37] Tuschel, D., 2015. The correlation method for the determination of spectroscopically active vibrational modes in crystals, *Spectroscopy*, 30(12): 17 - 22.