



**SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VIII**  
“Peningkatan Profesionalisme Pendidik dan Periset Sains Kimia di  
Era Masyarakat Ekonomi Asean (MEA)”  
Program Studi Pendidikan FKIP UNS  
Surakarta, 14 Mei 2016



MAKALAH  
PENDAMPING

PARALEL D

ISBN : 978-602-73159-1-4

**PENGARUH MEDIA CAIR TERHADAP ENERGI CELAH PITA  
TiO<sub>2</sub>/C HASIL FABRIKASI DENGAN METODE ARC DISCHARGE  
DALAM MEDIA CAIR**

**Erlina Arikawati\***, Astrid Olivia Nandika, dan Teguh Endah Saraswati  
*Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas  
Maret, Jl. Ir. Sutami 36 A Surakarta 57126 Indonesia*

\*Keperluan korespondensi, tel/fax : 0271-663375, email: teguh@mipa.uns.ac.id

**ABSTRAK**

Telah dilakukan penelitian mengenai fabrikasi TiO<sub>2</sub> termodifikasi karbon (TiO<sub>2</sub>/C) dengan menggunakan metode arc discharge dalam media cair yang bervariasi. Tujuan dari modifikasi dengan karbon ialah untuk menyempitkan energi *bandgap* dari TiO<sub>2</sub> sehingga dapat melebarkan panjang gelombang kerja TiO<sub>2</sub> pada area cahaya sinar tampak. Metode arc discharge dalam media cair dilakukan dengan menggunakan elektroda grafit dan mengalirkan arus listrik sebesar 10 A. Pengaruh media cair yang digunakan terhadap energi celah pita (*bandgap*) TiO<sub>2</sub>/C yang terbentuk dipelajari dengan menggunakan media cair yang berbeda yaitu etanol 50%; etanol 50% dengan penambahan asam asetat dan etanol 50% dengan etilendiamin. Energi *bandgap* nanokomposit yang terbentuk dikarakterisasi menggunakan UV-Vis Difusi Reflektansi. Besarnya energi *bandgap* diestimasi menggunakan plot absorbansi;  $F(R)$ ;  $(F(R)h\nu)^{1/2}$ ;  $(F(R)h\nu)^2$  masing-masing terhadap  $E$  (energi celah pita), Dari hasil, diketahui bahwa energi *bandgap* sangat bervariasi sesuai dengan persamaan yang digunakan. Berdasarkan uji anova dua arah perbedaan media cair dalam proses arc discharge tidak berpengaruh secara signifikan terhadap energi *bandgap*. Media cair yang digunakan dalam proses arc discharge memberikan pengaruh pada karakteristik permukaan material nanokomposit yang terbentuk.

**Kata kunci:** TiO<sub>2</sub>, karbon, energi *bandgap*, nanokomposit, arc discharge

**PENDAHULUAN**

Nanomaterial titanium dioksida merupakan semikonduktor paling dapat diandalkan dalam reaksi fotokatalitik dalam mendegradasi berbagai senyawa organik [1]. TiO<sub>2</sub> anatase memiliki *bandgap* 3.2 eV sedangkan fase rutil sebesar 3,0 eV, yang

menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub> dalam fase anatase lebih aktif di daerah UV [2]. TiO<sub>2</sub> murni memiliki efisiensi fotokatalitik sebesar < 4% apabila menggunakan energi matahari. Agar penggunaan energi matahari menjadi efektif, TiO<sub>2</sub> perlu dioptimalkan dengan menggunakan media pendukung salah satunya adalah karbon

[3]. Grafit yang digunakan sebagai sumber karbon akan dapat melebarkan panjang gelombang kerja fotokatalitik dari TiO<sub>2</sub> pada area cahaya sinar tampak.

Metode sintesis nanokomposit TiO<sub>2</sub> dengan karbon yang digunakan ialah metode *arc-discharge* yaitu salah satu metode top down dalam nanoteknologi. Metode ini menggunakan elektroda grafit dengan mengalirkan arus listrik [4] dan dalam media cair [5,6]. Metode ini memiliki banyak keunggulan yaitu praktis, mudah dan murah [7]. Metode *arc-discharge* di dalam media cair sebagai pengganti sistem vakum akan menghasilkan produk nanomaterial yang memiliki tingkat pemurnian yang cukup tinggi [8].

Nanokomposit TiO<sub>2</sub>-karbon telah berhasil difabrikasi dengan metode *arc-discharge* menggunakan media cair etanol 50% [9,10]. Nanokomposit TiO<sub>2</sub>-karbon memiliki dispersitas yang rendah sehingga dilakukan penambahan gugus fungsi –COOH pada permukaan nanokomposit dengan metode *arc-discharge* menggunakan media cair etanol 50%-Asam asetat [11,12].

Struktur pita energi semikonduktor terdapat pita valensi yang ditempati oleh elektron dan pita konduksi yang terisi oleh *hole*. Jarak antara pita valensi dan pita konduksi inilah yang disebut dengan energi *bandgap* [13]. Doping secara signifikan berpengaruh pada penyerapan cahaya dan energi *bandgap* [14]. Penentuan besarnya energi *bandgap* dapat dilakukan dengan persamaan  $E_{bandgap} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$  dengan memplotkan absorbansi vs Energi *bandgap*

dan metode Kubelka-Munk dengan memplotkan F(R) vs E dengan F(R) adalah faktor kubelka munk. Selain itu, dengan mempertimbangkan transisi dalam padatan, terdapat dua cara dalam mengukur besarnya energi *bandgap* yaitu:

Transisi langsung, pada transisi langsung ini, elektron mengabsorpsi foton dan langsung meloncat dalam pita konduksi. Besarnya energi *bandgap* sama dengan besarnya energi foton.

Transisi tidak langsung, jika setidaknya terdapat satu fonon yang dipancarkan maupun diserap. Hal ini jelas bahwa transisi tidak langsung dan transisi langsung dapat terjadi pada semua bahan semikonduktor. Secara matematis transisi ini memiliki persamaan

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$$

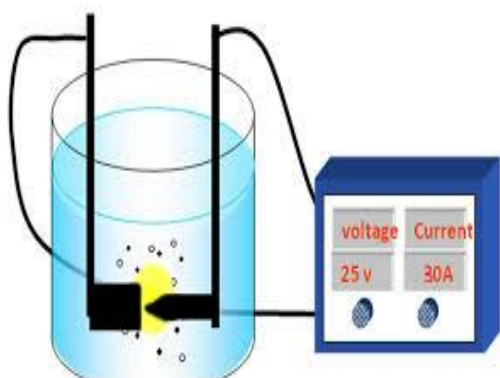
Dengan  $\alpha$  sebanding dengan F(R), B koefisien absorpsi, dan  $n = \frac{1}{2}$  untuk transisi langsung yang diperbolehkan (diplotkan sebagai  $(F(R) h\nu)^2$  vs E) dan  $n = 2$  untuk transisi tidak langsung yang diperbolehkan (diplotkan sebagai  $(F(R) h\nu)^{1/2}$  vs E) [13]

Berdasarkan pemaparan diatas, maka dilakukan penelitian mengenai fabrikasi TiO<sub>2</sub>/C dengan metode arc discharge dalam media cair yang divariasikan yaitu etanol 50%, etanol 50%/Asam Asetat 25%; dan etanol 50%/Etilendiamin 50% untuk mengetahui pengaruh media cair yang digunakan dalam proses arc discharge terhadap energi *bandgap* TiO<sub>2</sub>/C hasil fabrikasi dalam bentuk spektra absorbansi terhadap E; F (R) terhadap E; (F(R)h $\nu$ )<sup>1/2</sup> vs E dan (F(R)h $\nu$ )<sup>2</sup> terhadap E.

## METODE PENELITIAN

### Tahap fabrikasi

Elektroda karbon dipasang sebagai anoda dan katoda. Pada katoda di selubungi dengan bahan dengan perbandingan  $\text{TiO}_2\text{:C:Binder}$  (1:3:1). Salah satu elektroda dibuat runcing supaya memudahkan dalam pemasangan elektroda dengan jarak kedekatan yang sangat kecil sekitar 1-5mm. Hal ini dilakukan supaya terjadi loncatan ion-ion listrik yang ditandai dengan loncatan bunga api. Anoda maupun katoda diset-up di dalam gelas beker berisi media cair Etanol : Etilendiamin seperti pada gambar 1. Arus yang digunakan dalam metode ini adalah 10A. Dilakukan variasi media cair yang digunakan yaitu etanol 50% dalam 300 mL dan campuran etanol 50% dengan penambahan asam ssetat 25% dan etilendiamin 50% dengan perbandingan volum 1:1 dalam 300 mL. Hasil material yang terbentuk dalam media cair tersebut kemudian berturut-turut disebut dengan  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{/C}$ ;  $\text{TiO}_2\text{/C/Ac}$  dan  $\text{TiO}_2\text{/C/Ed}$ . Proses ini berlangsung dari munculnya bunga api hingga tidak terlihat lagi dalam waktu antara 10-15 menit. Pengaturan alat dapat dilihat pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Setting alat metode *arc-discharge*.

### Tahap karakterisasi

Hasil nanokomposit  $\text{TiO}_2\text{/C}$  yang terbentuk dianalisis energi *bandgap* dengan menggunakan spektrofotometer Uv Vis Difusi Reflektansi.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Tahap fabrikasi

Nanokomposit  $\text{TiO}_2$  termodifikasi dengan karbon telah berhasil difabrikasi dengan metode arc discharge dalam media cair. Saat dialirkan tegangan tinggi dari anoda ke katoda terjadi loncatan bunga api antar dua elektroda tersebut. Saat inilah grafit dalam karbon elektroda tersebut terevaporasi dalam media cair dan berinteraksi dengan  $\text{TiO}_2$  yang terkandung dalam elektroda. Interaksi tersebut menghasilkan nanopartikel  $\text{TiO}_2$ -karbon seiring dengan menurunnya suhu oleh lingkungan. Media cair etilendiamin untuk menambahkan gugus fungsi  $-\text{NH}_2$  pada permukaan nanokomposit  $\text{TiO}_2\text{/C}$ . Nanokomposit yang terbentuk berupa padatan berbentuk serbuk berwarna hitam yang melayang dan kemudian turun pada dasar media cair.

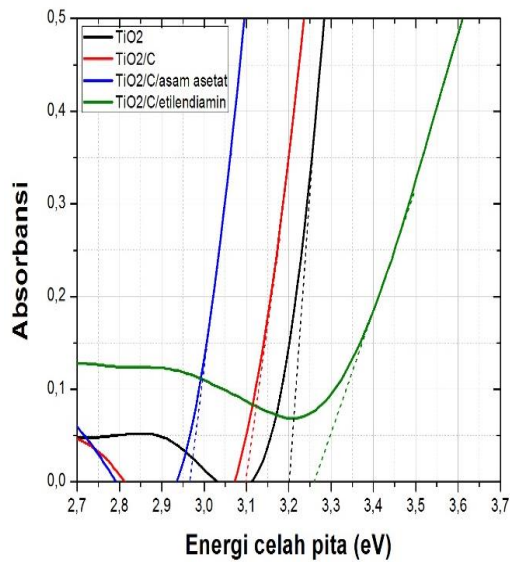
### Tahap Karakterisasi

Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui perubahan nilai estimasi energi celah pita (*bandgap*) dari  $\text{TiO}_2$  berdasarkan nilai reflektansi menggunakan instrumen Spektrofotometer UV-Vis reflektansi spekular yang telah dikalibrasi dengan cermin sebagai reflektan 100% dan benda gelap sebagai reflektan 0%. Perhitungan

energi *bandgap* yang pertama, ditentukan dengan menggunakan persamaan

$$E_g = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \dots \dots \dots (1)$$

Besar energi *bandgap* ( $E_g$ ) didapat dari nilai  $h$  yang merupakan nilai konstanta *Planck* sebesar  $6,64 \times 10^{-34}$  J/s dan nilai  $c$  merupakan kecepatan cahaya sebesar  $3 \times 10^8$  s<sup>-1</sup> serta nilai  $\lambda$  dari nilai panjang gelombang. Selanjutnya, digunakan grafik absorbansi dan nilai  $\lambda$  untuk mengetahui besarnya nilai energi *bandgap* ( $E_{bandgap}$ ). Panjang gelombang dari hasil pengukuran tersebut akan dikonversi menjadi energi *bandgap*.



**Gambar 2.** Grafik absorbansi terhadap Energi Celah pita

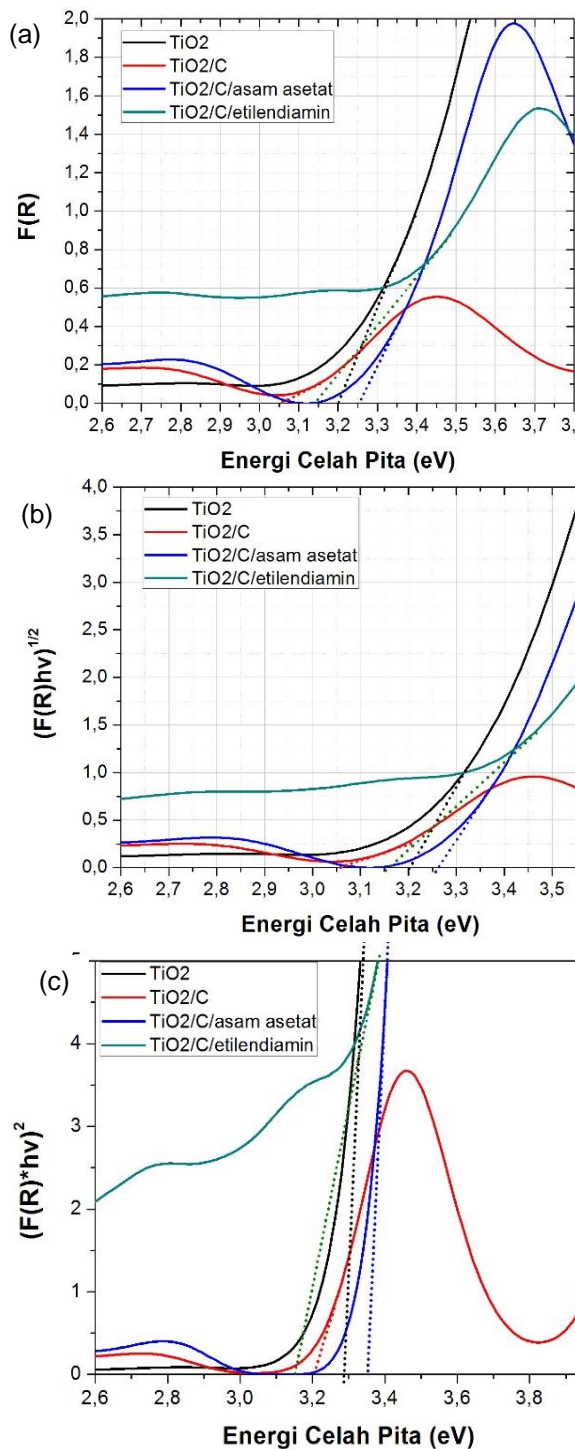
Gambar 2 adalah grafik absorbansi terhadap energi celah pita dari masing-masing sampel. Berdasarkan grafik absorbansi diperoleh semakin besar pergeseran panjang gelombang dari TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/C, dan TiO<sub>2</sub>/C/asam asetat, namun pada TiO<sub>2</sub>/C/etilendiamin terjadi sedikit pergeseran pada panjang gelombang yang

lebih pendek dan energi *bandgap* yang diperoleh menjadi lebih besar dari TiO<sub>2</sub>. Panjang gelombang yang semakin besar akan semakin memperlebar sensitivitasnya pada sinar tampak dan semakin kecil energi *bandgap* yang didapat. Nilai energi *bandgap* yang menyempit akan memudahkan elektron untuk tereksitasi dan lebih cepat membentuk spesies oksidator untuk proses fotokatalitik. Berdasarkan perhitungan diperoleh energi *bandgap* dari TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/C, TiO<sub>2</sub>/C/asam asetat, TiO<sub>2</sub>/C/etilendiamin sebesar 3,20 eV, 3,10 eV, 2,97 eV, dan 3,26 eV secara berturut-turut.

Selanjutnya Perhitungan energi *bandgap* dilakukan dengan menggunakan metode Kubelka-Munk. Metode ini berdasarkan pada persamaan

$$F(R) = \frac{(1-R^2)}{R} \dots \dots \dots (2)$$

di mana R adalah reflektansi; F (R) sebanding dengan koefisien kepunahan ( $\alpha$ ). Modifikasi fungsi Kubelka-Munk dapat dilakukan dengan mengalikan fungsi F(R) oleh  $h \cdot \nu$ , menggunakan koefisien (n) terkait dengan transisi elektronik berdasarkan persamaan  $\alpha h \nu = B(h \nu - E_g)^n$   $n = 1/2$  untuk transisi langsung yang diperbolehkan (diplotkan sebagai  $(F(R) h \nu)^2$  vs E) dan  $n = 2$  untuk transisi tidak langsung yang diperbolehkan (diplotkan sebagai  $(F(R) h \nu)^{1/2}$  vs E) [13]. Hasil perhitungan energi *bandgap* menggunakan Grafik F (R) terhadap E dan  $(F(R) h \nu)^n$  vs E ditunjukkan pada Gambar 3.



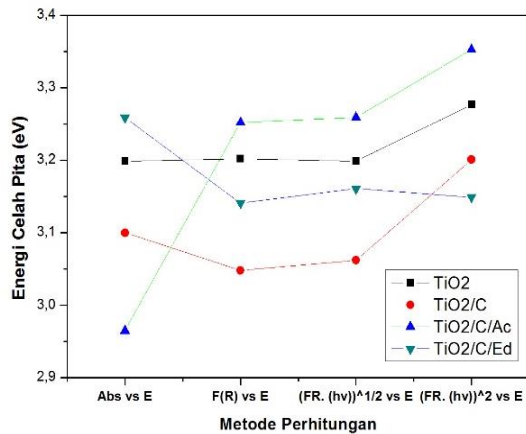
**Gambar 3.** Hasil perhitungan energi *bandgap* menggunakan Grafik  $F(R)$  vs  $E$  tanpa mempertimbangkan transisi elektron (a) Grafik  $(F(R)hv)^{1/2}$  vs  $E$  untuk transisi tidak langsung (b) dan  $(F(R)hv)^2$  vs  $E$  untuk transisi langsung(c)

Berdasarkan grafik pada Gambar 3 terlihat besarnya energi *bandgap*  $\text{TiO}_2$

termodifikasi karbon pada media cair etanol ( $\text{TiO}_2/\text{C}$ ) dan  $\text{TiO}_2$  termodifikasi karbon pada media cair etanol/etilendiamin ( $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{Ed}$ ) memiliki energi celah pita yang lebih kecil dibandingkan  $\text{TiO}_2$  murni. Penyempitan energi *bandgap* dari  $\text{TiO}_2$  karena doping karbon dapat dijelaskan sebagai berikut ketika  $\text{TiO}_2$  dikenai suatu energi foton yang menghasilkan elektron ( $e^-$ ) dan *hole* ( $h^+$ ) yang dapat menginisiasi reaksi kimia di permukaannya. Elektron yang loncat mengalami eksitasi kemudian berpindah turun ke pita energi karbon sehingga jarak *bandgap* yang dibutuhkan untuk eksitasi kembali lebih pendek dan loncatan elektron ke pita konduksi lebih mudah. Apabila loncatan elektron semakin mudah, maka pembentukan radikal semakin cepat. Sehingga modifikasi karbon dapat mempersempit energi *bandgap* dari  $\text{TiO}_2$ .

Dari ketiga grafik yang ditunjukkan pada Gambar 3 energi *bandgap* sangat bervariasi sesuai dengan persamaan yang digunakan. Hasil perhitungan *bandgap* dari metode-metode diatas dapat dirangkum dalam Grafik 4. Berdasarkan analisis anova dua arah perbedaan media cair dalam proses arc discharge tidak berpengaruh secara signifikan terhadap energi band gap. Media cair yang digunakan dalam proses arc discharge diyakini akan memberikan pengaruh pada karakteristik permukaan material nanokomposit yang terbentuk. Hal ini dikarenakan gugus fungsi yang tersedia dalam media cair akan tertanam pada permukaan material hasil. Hal ini selanjutnya yang akan kami bahas pada artikel kami selanjutnya.





**Gambar 4.** Hasil perhitungan Energi *bandgap* dari spektra Abs Vs E, F (R) terhadap E,  $(F(R)hu)^{1/2}$ , dan  $(F(R)hu)^2$  vs E

Menurut Lopez, 2012 [13], perhitungan besarnya energi *bandgap* lebih direkomendasikan untuk menggunakan ekstrapolasi langsung pada plotting  $(F(R)hu)^{1/2}$  vs E. Dengan demikian, energi *bandgap* yang terhitung adalah 3,20; 3,06; 3,26; dan 3,16 eV berturut-turut untuk material TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/C; TiO<sub>2</sub>/C/Ac dan TiO<sub>2</sub>/C/Ed.

## KESIMPULAN

Modifikasi TiO<sub>2</sub> dengan karbon telah berhasil dilakukan dengan metode arc discharge dalam media cair. Berdasarkan hasil perhitungan energi celah pita dengan menggunakan grafik absorbansi terhadap E, F (R) terhadap E, dan  $(F(R) hu)^n$  terhadap E, energi celah pita sangat bervariasi sesuai dengan persamaan yang digunakan. Berdasarkan uji anova dua arah perbedaan media cair dalam proses arc discharge tidak berpengaruh secara signifikan terhadap energi celah pita. Media cair yang digunakan dalam proses arc discharge memberikan pengaruh pada

karakteristik permukaan material nanokomposit yang terbentuk.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih ditujukan kepada Kementerian Riset dan Teknologi Direktorat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi (DITLITABMAS DITJEN DIKTI) yang telah memberikan dana penelitian ini melalui Grant Hibah Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi 2016 (PUPT) dan Program Kreativitas Mahasiswa-Penelitian (PKM-P) tahun anggaran 2016 dan semua pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian ini.

## DAFTAR RUJUKAN

- [1] Dai, J., Yang J., Wang X., Zhang L., dan Li Y., 2015, Enhanced visible-light photocatalytic activity for selective oxidation of amines into imines over TiO<sub>2</sub>(B)/anatase mixed-phase nanowires, *Applied Surface Science*, Vol 349, 343–352
- [2] Simya, O.K., M. Selvam, A. Karthik, V. Rajendran, 2013, Dye-sensitized solar cells based on visible-light-active TiO<sub>2</sub> heterojunction nanoparticles, *Synthetic Metals*, Vol 188, 124–129
- [3] Subramani, A.K., Byrappa, K., Anada, S., Ray, K.M.L., Ranganathaiah, C., dan Yoshimura, M., 2007, Photocatalytic Degradation of Indigo Carmine Dye Using TiO<sub>2</sub> Impregnated Activated Carbon, *Bulletin of Materials Science*, Vol. 31, No. 1, 37-41.

- [4] Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T., dan Kumar, M., 2004, Growing Carbon Nanotubes, *Materials Today*, Review Feature, Vol 7, 22-29.
- [5] Saraswati, T.E., Ogino, A., Nagatsu, M., 2011. Surface Modification of Graphite Encapsulated Iron Nanoparticles by Plasma Processing, *Diam. Relat. Mater.* 20, 359-363
- [6] Saraswati, T.E., Andika, I.F., Nandika, A.O., Wahyuningsih S., dan Purnawan C., Synthesis and Surface Modification of TiO<sub>2</sub>/Carbon Photocatalyst Produced by Arc Discharge in Ethanol Medium, *Proceedings of The 9<sup>th</sup> Joint Conference on Chemistry*, ISBN 978-602-285-049-6
- [7] Miranzadeh, M., dan Kassaei, M.Z., 2014, Solvent effects on arc discharge fabrication of durable silver nanopowder and its application as a recyclable catalyst for elimination of toxic p-nitrophenol, *Chemical Engineering Journal*, Vol 257, 105–111
- [8] Sano, N., Wang, H., Alexandrou, I., Chhowalla, M., dan Teo, K.B.K., 2002, Properties of Carbon Onions Produced by an Arc Discharge in Water, *Journal of Applied Physics*, Vol 92, No. 5, 2783-2788.
- [9] Andika, I.F., 2014, Fabrikasi Nanokomposit Tio<sub>2</sub>/Karbon Sebagai Material Fotokatalitik dengan Metode Arc Discharge dalam Media Cair, Skripsi, Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret, Surakarta
- [10] Andika, I.F., Saraswati, T.E., dan Patiha, 2014, Pembuatan Material Fotokatalitik Tio<sub>2</sub> Termodifikasi Karbon Menggunakan Limbah batu Baterai Untuk Degradasi Zat Warna, Surakarta: FKIP UNS, Seminar Nasional kimia Dan Pendidikan Kimia VI, ISBN: 979363174-D, 393-398
- [11] Nandika, A.O., 2015, Sintesis dan Modifikasi Nanopartikel TiO<sub>2</sub>-Karbon Untuk Peningkatan Aktifitas Fotokatalitik dalam Reaksi Degradasi Metilen Biru dengan Metode Arc Discharge dalam Media Etanol/Asam asetat, Skripsi, Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
- [12] Nandika, A.O., Saraswati, T.E., dan Purnawan C., 2015, Modifikasi permukaan TiO<sub>2</sub>-Karbon Melalui Satu Tahap Sintesis dengan Metode Arc-Discharge dalam Media Cair, Surakarta: FKIP UNS, Seminar Nasional kimia Dan Pendidikan Kimia VII, ISBN: 97860273159-0-7
- [13] Lopez, Rosendo., dan Gomez, Ricardo., 2012, Band-gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol-Gel and Commercial TiO<sub>2</sub>: A Comparative Study, *The Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol 61, 1-7.
- [14] Cheng, Y., Zhang M., Yao G., Yang L., Tao J., Gong Z., He G., dan Sun Z., 2016, Bandgap manipulation of cerium doping TiO<sub>2</sub> nanopowders by hydrothermal method, *Journal of Alloys and Compounds* 662 (2016) 179-184

## TANYA JAWAB

**Penanya : Wendah Herawati**

**Pertanyaan:**

Mengapa dapat terjadi penyempitan energy celah pita dari TiO<sub>2</sub> setelah penambahan karbon?

**Penjawab: Erlina Arikawati**

**Jawaban:**

Karena ketika TiO<sub>2</sub> dikenai energy itu electron akan tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi dan kemudian berpindah ke pita energy karbon, sehingga eksitasi lebih pendek jarak gap nya . oleh Karena itu energy band gapnya mengalami penyempitan

**Penanya: Irma Fadhila Putri**

**Pertanyaan:**

Kenapa digunakan perbandingan 1:3:1 pada tahap fabrikasi TiO<sub>2</sub>:C:binder?

**Penjawab: Erlina Arikawati**

**Jawaban:**

Perbandingan 1:3:1 pada sintesis TiO<sub>2</sub>/C didasarkan pada penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Andhika (2014) dan Nandhika (2015)