

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI TiO<sub>2</sub> TERDOPING VANADIUM (III)  
VARIASI SUHU MENGGUNAKAN METODE SOLVOTERMAL**

**SKRIPSI**

Oleh:  
**SITI KHALIMATUS SA'DIYAH**  
**NIM. 14630055**



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI  
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM  
MALANG  
2019**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI TiO<sub>2</sub> TERDOPING VANADIUM (III)  
VARIASI SUHU MENGGUNAKAN METODE SOLVOTERMAL**

**SKRIPSI**

Oleh:  
**SITI KHALIMATUS SA'DIYAH**  
**NIM. 14630055**

**Diajukan Kepada:**  
**Fakultas Sains dan Teknologi**  
**Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang**  
**Untuk Memenuhi Salah Satu Persyaratan dalam**  
**Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)**

**JURUSAN KIMIA**  
**FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI**  
**UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM**  
**MALANG**  
**2019**

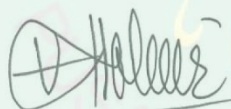
**SINTESIS DAN KARAKTERISASI TiO<sub>2</sub> TERDOPING VANADIUM (III)  
VARIASI SUHU MENGGUNAKAN METODE SOLVOTERMAL**

**SKRIPSI**

Oleh:  
**SITI KHALIMATUS SA'DIYAH**  
NIM. 14630055

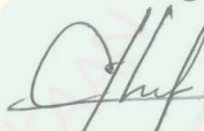
Telah Diperiksa dan Disetujui untuk Diuji  
Tanggal, 22 Mei 2019

**Pembimbing I**



**Nur Aini, M.Si**  
NIP. 19840608 201903 2 009

**Pembimbing II**



**Ahmad Hanapi, M.Sc**  
NIDT. 19851225 20160801 1 069



Mengetahui,  
Ketua Jurusan

**Elok Kamillah Hayati, M.Si**  
NIP. 19790620 200604 2 002

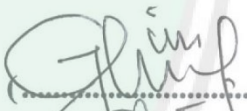
**SINTESIS DAN KARAKTERISASI TiO<sub>2</sub> TERDOPING VANADIUM (III)  
VARIASI SUHU MENGGUNAKAN METODE SOLVOTERMAL**

**SKRIPSI**

Oleh:  
**SITI KHALIMATUS SA'DIYAH**  
NIM. 14630055

Telah Dipertahankan di Depan Dewan Penguji Skripsi  
Dan Dinyatakan Diterima Sebagai Salah Satu Persyaratan  
Untuk Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)  
Tanggal, 22 Mei 2019

Penguji Utama : A. Ghanaim Fasya, M.Si  
NIP. 19820616 200604 1 002

()

Ketua Penguji : Rachmawati Ningsih, M.Si  
NIP. 19810811 200801 2 010

()

Sekretaris Penguji : Nur Aini, M.Si  
NIP. 19840608 201903 2 009

()

Anggota Penguji : Ahmad Hanapi, M.Sc  
NIDT. 19851225 20160801 1 069

()



Mengesahkan,  
Ketua Jurusan

Elok Kamilah Hayati, M.Si  
NIP. 19790620 200604 2 002

## PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Siti Khalimatus Sa'diyah  
NIM : 14630055  
Jurusan : Kimia  
Fakultas : Sains dan Teknologi  
Judul Penelitian : Sintesis dan Karakterisasi TiO<sub>2</sub> Terdoping Vanadium (III)  
Variasi Suhu Menggunakan Metode Solvotermal

Menyatakan dengan sebenarnya bahwa skripsi yang saya tulis ini benar-benar hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambilan alihan data, tulisan atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai hasil tulisan atau pikiran saya sendiri, kecuali dengan mencantumkan sumber cuplikan pada daftar pustaka. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan skripsi ini hasil jiplakan, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Yang membuat pernyataan  
Malang, 22 Mei 2019



Siti Khalimatus S  
14630055

## HALAMAN PERSEMBAHAN

Alhamdulillah, tiada kata terindah selain syukur kepada Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya sehingga saya dapat menimba sebagian dari ilmu-Nya dan dapat menyelesaikan skripsi ini. Shalawat dan salam tetap terlimpah curahkan kepada junjungan kita Nabi Muhammad SAW.

Skripsi ini penulis persembahkan untuk:

Kedua orang tua saya, Bapak Nur Hadi dan Ibu Masnah yang senantiasa dengan ikhlas mendoakan, memberi dukungan, dan memenuhi semua kebutuhan penulis dalam menuntut ilmu hingga dapat menyelesaikan tulisan ini. Untuk keluarga tercinta terutama kakak Siti Nur Faizah dan Nurul Muthoharoh serta adik Ibnu Mas'ud yang selalu memberikan doa dan motivasi kepada penulis.

Tak lupa untuk seluruh teman-teman seperjuangan Anorganik, Chemistry 14 khususnya kelas B, seluruh teman-teman pondok Sabilurrasyad, teman-teman ALTAZ serta seluruh guru dan dosen yang memberikan dukungan, doa, dan ilmunya kepada penulis. Serta semua pihak yang tidak bisa disebutkan satu persatu yang telah membantu terealisasinya skripsi ini, semoga Allah selalu melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya kepada kita semua.

Aamiin..

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT yang Maha Pengasih lagi Maha Penyayang, atas segala nikmat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan penelitian yang berjudul “**Sintesis dan Karakterisasi TiO<sub>2</sub> Terdoping Vanadium (III) Variasi Suhu Menggunakan Metode Solvotermal**” dengan sebaik mungkin.

Shalawat dan salam selalu penulis haturkan kepada junjungan Nabi Muhammad SAW, sosok teladan dalam membangun peradaban dan budaya pemikiran. Iringan doa dan ucapan terima kasih yang sebesar-besarnya penulis sampaikan kepada:

1. Kedua orang tua penulis, Bapak Nur Hadi dan Ibu Masnah serta saudara-saudara penulis yang telah memberikan semangat, nasihat, doa, dukungan moril dan materil sehingga penyusunan skripsi ini dapat terselesaikan.
2. Ibu Nur Aini, M.Si dan bapak Ahmad Hanapi, M. Sc selaku dosen pembimbing dengan penuh kesabaran dan kearifan yang telah memberikan bimbingan dan arahan kepada penulis dalam menyelesaikan laporan penelitian ini.
3. Ibu Rachmawati Ningsih, M.Si selaku konsultan dengan penuh kesabaran dan kearifan telah memberikan arahan dan pengetahuan tambahan.
4. Bapak Ghanaim Fasya, M.Si selaku dosen penguji, karena atas masukan dan sarannya skripsi ini bisa menjadi lebih baik.
5. Ibu Elok Kamilah Hayati, M.Si selaku ketua Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maulana Malik Ibrahim Malang.
6. Seluruh dosen Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang yang telah memberikan ilmu pengetahuan, pengalaman, dan wawasannya sebagai pedoman serta bekal bagi penulis.

7. Teman-teman Jurusan Kimia angkatan 2014 Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maulana Malik Ibrahim Malang yang telah memberi motivasi, informasi, dan masukannya pada penulis.
8. Kepada semua pihak yang secara langsung maupun tidak langsung telah ikut memberikan bantuan dan motivasi selama penyusunan laporan penelitian ini sampai selesai disusun, yang tidak bisa penulis sebutkan satu per satu.

Semoga amal perbuatan Bapak/Ibu serta semua pihak yang membantu dalam proses penyelesaian penelitian ini diridhoi oleh Allah SWT dan dicatat sebagai amal sholeh Bapak/Ibu/Saudara sekalian. Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan laporan hasil penelitian ini masih jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu, dengan segala kerendahan hati penulis mengharapkan kritik dan saran dari semua pihak yang bersifat membangun. Akhir kata, penulis berharap semoga hasil penelitian ini dapat bermanfaat bagi banyak pihak. Aamiin ya robbal alamin.

Malang, 22 Mei 2019

Penulis

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	<b>i</b>
<b>HALAMAN PERSETUJUAN</b> .....	<b>ii</b>
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	<b>iii</b>
<b>HALAMAN PERNYATAAN</b> .....	<b>iv</b>
<b>HALAMAN PERSEMBAHAN</b> .....	<b>v</b>
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	<b>vi</b>
<b>DAFTAR ISI</b> .....	<b>viii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	<b>x</b>
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	<b>xi</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	<b>xii</b>
<b>ABSTRAK</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xiv</b>
الملخص .....	<b>xv</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	6
1.3 Tujuan Penelitian .....	6
1.4 Batasan Masalah .....	7
1.5 Manfaat Penelitian .....	7
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1 Karakteristik Semikonduktor TiO <sub>2</sub> sebagai Material Fotokatalis .....	8
2.2 Modifikasi Fotokatalis TiO <sub>2</sub> Anatas dengan Doping Vanadium .....	12
2.3 Sintesis TiO <sub>2</sub> Terdoping 0,3% Vanadium Menggunakan Metode Solvotermal .....	16
2.4 Pemanfaatan Fotokatalis dalam Perspektif Islam .....	23
<b>BAB III METODE PENELITIAN</b>	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian .....	25
3.2 Alat dan Bahan .....	25
3.2.1 Alat .....	25
3.2.2 Bahan .....	26
3.3 Tahapan Penelitian.....	26
3.4 Prosedur Kerja .....	26
3.4.1 Sintesis TiO <sub>2</sub> Terdoping 0,3% Vanadium Variasi Suhu dengan Metode Solvotermal.....	26
3.4.1.1 Sintesis TiO <sub>2</sub> Terdoping 0,3% Vanadium Variasi Suhu 125 dan 150 °C dengan Metode Solvotermal.....	26
3.4.1.2 Sintesis TiO <sub>2</sub> Terdoping 0,3% Vanadium Variasi Suhu 125, 150, 175, dan 200 °C dengan Metode Solvotermal .....	27
3.4.2 Karakterisasi Struktur, Daerah Serapan Sinar, <i>Band Gap</i> , Morfologi, dan Kelimpahan Unsur Permukaan Material TiO <sub>2</sub> Terdoping 0,3% Vanadium.....	28
3.4.2.1 Karakterisasi Dengan Difraksi Sinar-X Serbuk (XRD) .....	28

3.4.2.2 Karakterisasi dengan <i>Diffuse Reflectance Spectrophotometer</i> (DRS) .....	28
3.4.2.3 Karakterisasi dengan <i>Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX).....	28
3.5 Analisis Data .....	29

**BAB IV PEMBAHASAN**

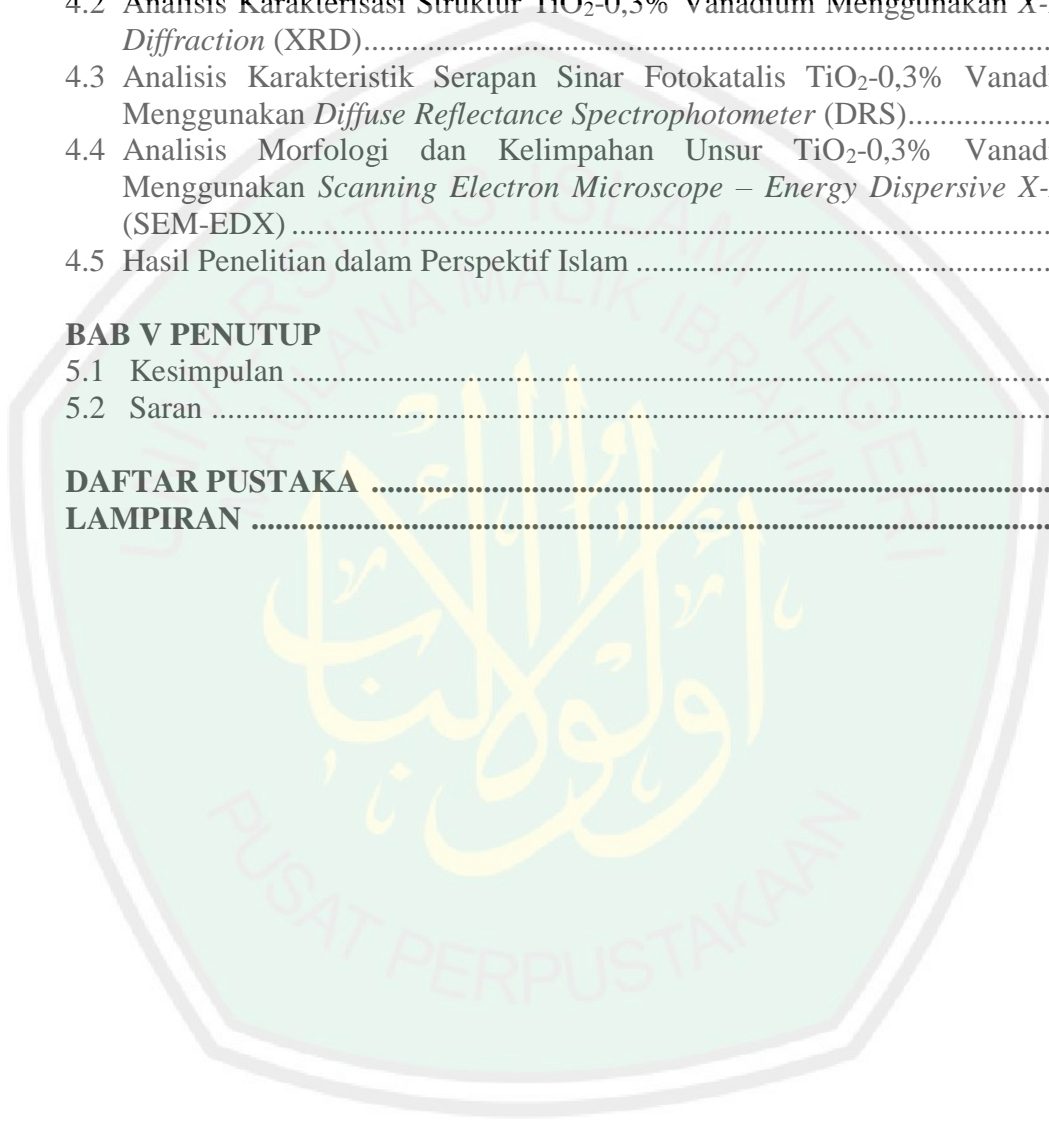
4.1 Sintesis TiO <sub>2</sub> -0,3% Vanadium Menggunakan Metode Solvotermal.....	32
4.2 Analisis Karakterisasi Struktur TiO <sub>2</sub> -0,3% Vanadium Menggunakan <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	34
4.3 Analisis Karakteristik Serapan Sinar Fotokatalis TiO <sub>2</sub> -0,3% Vanadium Menggunakan <i>Diffuse Reflectance Spectrophotometer</i> (DRS).....	42
4.4 Analisis Morfologi dan Kelimpahan Unsur TiO <sub>2</sub> -0,3% Vanadium Menggunakan <i>Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX) .....	47
4.5 Hasil Penelitian dalam Perspektif Islam .....	54

**BAB V PENUTUP**

5.1 Kesimpulan .....	56
5.2 Saran .....	57

<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>58</b>
-----------------------------	-----------

<b>LAMPIRAN .....</b>	<b>66</b>
-----------------------	-----------



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur kristal TiO <sub>2</sub> A. Anatas dan B. Rutil .....	9
Gambar 2.2	Diagram tingkat energi yang menunjukkan posisi pita valensi, pita konduksi berbagai semikonduktor dan hubungannya dengan potensial redoks relatif terhadap standar elektroda hidrogen pada pH = 0.....	10
Gambar 2.3	Mekanisme degradasi polutan organik fotokatalis TiO <sub>2</sub> .....	11
Gambar 2.4	Mekanisme TiO <sub>2</sub> terdoping vanadium.....	13
Gambar 2.5	Spektra <i>UV-Vis diffuse reflectance spectrofotometer</i> (DRS) sampel sintesis TiO <sub>2</sub> .....	14
Gambar 2.6	Ilustrasi bidang kristal 101 .....	15
Gambar 2.7	Pola XRD dari 0,3% V-TiO <sub>2</sub> , 0,5% V-TiO <sub>2</sub> , dan 1,0% V-TiO <sub>2</sub> .....	15
Gambar 2.8	Data TEM dan SEM a) TiO <sub>2</sub> b) TiO <sub>2</sub> -V .....	16
Gambar 2.9	<i>Hydrothermal autoclave reactor</i> .....	17
Gambar 2.10	Relasi absorbansi Vs waktu degradasi TiO <sub>2</sub> variasi metode.....	18
Gambar 2.11	Gambar TEM partikel TiO <sub>2</sub> dipreparasi menggunakan prekursor a) TiCl <sub>4</sub> dan b) TTIP .....	19
Gambar 3.1	Grafik hubungan $(F(R'\infty).hv)^{1/2}$ dengan $h\nu$ (eV).....	30
Gambar 4.1	Hasil sintesis TiO <sub>2</sub> -0,3% vanadium pada variasi suhu A. 125 °C, B. 150 °C, C. 175 °C, dan D. 200 °C .....	33
Gambar 4.2	Hasil karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X bubuk (XRD) pada fotokatalis TiO <sub>2</sub> -0.3% V suhu a. 125 °C tanpa kalsinasi b. 150 °C tanpa kalsinasi c. 125 °C dengan kalsinasi 400 °C .....	34
Gambar 4.3	Hasil karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X bubuk (XRD) pada fotokatalis TiO <sub>2</sub> -0.3% V suhu (a) 125 °C (b)150 °C (c) 175 °C, dan (d) 200 °C .....	36
Gambar 4.4	Hasil perbesaran difraktogram XRD pada sudut $2\theta = 25^\circ$ fotokatalis TiO <sub>2</sub> -0,3% V (a) 125 °C (b) 150 °C (c) 175 °C (d) 200 °C.....	37
Gambar 4.5	Hasil <i>refinement</i> terhadap difraktogram TiO <sub>2</sub> -0,3% V pada 200 °C .....	39
Gambar 4.6	Hasil spektra UV-Vis DRS antara % reflektansi dengan panjang gelombang dari sampel TiO <sub>2</sub> -0,3% V pada variasi suhu 125, 150, 175, dan 200 °C.....	43
Gambar 4.7	Hubungan antara faktor Kubelka-munk dengan panjang gelombang dari sampel TiO <sub>2</sub> -0,3% V pada variasi suhu 125, 150, 175, dan 200 °C .....	44
Gambar 4.8	Hasil penentuan energi <i>band gap</i> dengan memplotkan faktor Kubelka-munk dengan energi (hv) pada fotokatalis TiO <sub>2</sub> -0,3% V. garis slope menunjukkan nilai <i>band gap</i> dari fotokatalis.....	45
Gambar 4.9	Hasil analisis SEM TiO <sub>2</sub> -0,3% V pada suhu (a-b) 125 °C, (c-d) 150 °C, (e-f) 175 °C, dan (g-h) 200 °C, (a,c,e,g) perbesaran 20.000×, (b,d,f,h) perbesaran 40.000× .....	48
Gambar 4.10	Spektra EDX material TiO <sub>2</sub> -0,3% V 200 °C.....	50
Gambar 4.11	Hasil penampakan TiO <sub>2</sub> -0,3% vanadium A. sebelum dikalsinasi B. setelah dikalsinasi pada suhu 400 °C.....	51

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Ukuran sifat fisik $\text{TiO}_2$ yang dipreparasi menggunakan metode solvotermal pada berbagai kondisi pH.....	21
Tabel 2.2	Luas permukaan BET, ukuran pori, dan ukuran kristal $\text{TiO}_2$ dipreparasi menggunakan metode solvotermal pada kondisi yang berbeda .....	22
Tabel 4.1	Ukuran kristal $\text{TiO}_2$ -0,3% V variasi suhu .....	37
Tabel 4.2	Parameter sel dari $\text{TiO}_2$ -0,3% V pada suhu solvotermal 125, 150, 175, dan 200 °C.....	39
Tabel 4.3	Daerah energi celah pita dan serapan sinar material $\text{TiO}_2$ -0,3% vanadium .....	46
Tabel 4.4	Data kelimpahan unsur material $\text{TiO}_2$ -0,3% V pada variasi suhu solvotermal .....	50



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Diagram alir penelitian .....	66
L.1.1 Sintesis TiO <sub>2</sub> terdoping 0,3% vanadium suhu 125 °C dan 150 °C dengan metode solvotermal (Prosedur 3.4.1.1).....	66
L.1.2 Sintesis TiO <sub>2</sub> terdoping 0,3% vanadium suhu 125, 150, 175, dan 200 °C dengan metode solvotermal (Prosedur 3.4.1.2).....	67
L.1.3 Karakterisasi fotokatalis.....	68
Lampiran 2. Perhitungan dalam sintesis material .....	69
L.2.1 Perhitungan berat prekursor yang digunakan (TTIP dan V(acac) <sub>3</sub> )....	69
L.2.1.1 Menghitung % massa Ti 99,7% .....	69
L.2.1.2 Menghitung % massa V 0,3% .....	69
Lampiran 3. Hasil karakterisasi XRD .....	71
L.3.1 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 125 °C .....	71
L.3.2 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 150 °C .....	72
L.3.3 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 175 °C .....	73
L.3.4 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 200 °C .....	74
Lampiran 4. Penentuan parameter kisi dengan perhitungan <i>Le Bail</i> menggunakan program Rietica.....	75
L.4.1 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 125 °C .....	75
L.4.2 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 150 °C .....	76
L.4.3 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 175 °C .....	77
L.4.4 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 200 °C .....	78
Lampiran 5. Hasil penentuan energi <i>band gap</i> dengan persamaan Kubelka-Munk .....	79
L.5.1 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 125 °C .....	79
L.5.2 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 150 °C .....	79
L.5.3 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 175 °C .....	80
L.5.4 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 200 °C .....	80
Lampiran 6. Hasil karakterisasi menggunakan SEM-EDX .....	81
L.6.1 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 125 °C .....	81
L.6.2 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 150 °C .....	82
L.6.3 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 175 °C .....	84
L.6.4 TiO <sub>2</sub> -0,3% V 200 °C .....	85
Lampiran 7. Perhitungan ukuran kristal TiO <sub>2</sub> -0,3% vanadium.....	87
L.7.1 Ukuran kristal TiO <sub>2</sub> -0,3% V variasi suhu solvotermal .....	87
Lampiran 8. Perhitungan randemen TiO <sub>2</sub> -0,3% vanadium.....	88
L.8.1 Randemen TiO <sub>2</sub> -0,3% V variasi suhu solvotermal .....	88

## ABSTRAK

Sa'diyah, S.K. 2019. **Sintesis dan Karakterisasi TiO<sub>2</sub> Terdoping Vanadium (III) Variasi Suhu Menggunakan Metode Solvotermal.** Hasil Penelitian. Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Pembimbing I: Nur Aini, M.Si, Pembimbing II: Ahmad Hanapi, M. Sc, Konsultan: Rachmawati Ningsih, M.Si.

---

**Kata Kunci:** Titanium Dioksida, Vanadium (III), Solvotermal, Fotokatalis.

Fotokatalis TiO<sub>2</sub> telah banyak digunakan sebagai material fotokatalis dalam mendekomposisi limbah organik karena aktivitas fotokatalisis yang tinggi, stabilitas kimia yang baik, dan harga relatif murah. Namun TiO<sub>2</sub> memiliki kelemahan yaitu respon yang kurang baik pada cahaya tampak dikarenakan energi celah pita yang lebar (3,2 eV). Perlu dilakukan modifikasi terhadap material TiO<sub>2</sub> untuk meningkatkan aktivitasnya di daerah sinar tampak. Salah satu cara yang dapat dilakukan adalah pendopongan menggunakan 0,3% vanadium (III). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh dopan 0,3% vanadium (III) yang disintesis pada variasi suhu 125, 150, 175, dan 200 °C.

Penelitian ini menggunakan metode sintesis solvotermal dengan variasi suhu 125, 150, 175, dan 200 °C, dan TTIP sebagai prekursor Ti<sup>4+</sup> serta V(acac)<sub>3</sub> sebagai dopan V<sup>3+</sup>. Karakterisasi menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) untuk mengetahui karakteristik struktur, UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) untuk mengetahui sifat optik yang terdiri dari energi celah pita dan daerah serapan sinar, dan *Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) untuk mengetahui morfologi dan kelimpahan unsur TiO<sub>2</sub>-V.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa fasa anatas terbentuk pada TiO<sub>2</sub> terdoping 0,3% vanadium (III) dengan variasi suhu solvotermal (125, 150, 175, dan 200 °C). Sedangkan pemberian variasi suhu dapat mempengaruhi ukuran kristal secara berurutan sebesar 12,17; 48,67; 30,45; dan 60,89 nm. Besarnya nilai energi celah pita dari TiO<sub>2</sub> terdoping 0,3% vanadium (III) dengan variasi suhu 125, 150, 175, dan 200 °C secara berurutan adalah 2,01 eV; 2,83 eV; 2,79 eV; dan 3,09 eV. Data SEM menunjukkan bentuk morfologi sferik pada variasi suhu 125, 150, 175, dan 200 °C, selain itu diperoleh ukuran kristal sekitar 220 – 400 nm pada suhu 200 °C. sedangkan data EDX menunjukkan terdapat unsur vanadium pada suhu 150, 150, dan 200 °C, serta unsur karbon pada suhu 125,150,175, dan 200 °C.

## ABSTRACT

Sa'diyah, S.K. 2019. **Synthesis and Characterization TiO<sub>2</sub> Doped Vanadium (III) with Temperature Variation Using Solvothermal Method.** Thesis. Department of Chemistry Science and Technology Faculty Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Supervisor I: Nur Aini, M. Si, Supervisor II: Ahmad Hanapi, M. Sc, Consultant: Rachmawati Ningsih, M. Si.

---

*Keywords: Titanium Dioxide, Vanadium (III), Solvothermal, photocatalyst.*

TiO<sub>2</sub> photocatalyst has been widely used as a photocatalytic material in decomposing organic pollutant due to high photocatalytic activity, good chemical stability, and relatively low prices. However, TiO<sub>2</sub> has a weakness that is a poor response to visible light due to the wide band gap energy. Therefore it is necessary to modify the TiO<sub>2</sub> material to increase the activity in the visible light region. One way that can be done is doping using 0,3% vanadium (III). The purpose of this research is to determine the effect of 0,3% vanadium (III) synthesized at a temperature variation of 125, 150, 175, and 200 °C.

This research use solvothermal method with variation temperature solvothermal (125, 150, 175, dan 200 °C) which TTIP as precursor Ti<sup>4+</sup> and V(acac)<sub>3</sub> as dopant V<sup>3+</sup>. The sample were studied by X-ray Diffraction (XRD) to know the structure material, diffuse reflectance spectroscopy (DRS) to know the optic properties such as band gap energy dan absorbtion light, and Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX) to know the morphology and the elemental abundance of TiO<sub>2</sub>-V material.

Characterization result of XRD data showed that anatase phase has formed on TiO<sub>2</sub> with doping 0,3% vanadium (III) and solvothermal temperature variation (125, 150, 175, and 200 °C), but increasing solvothermal temperature variation can affect the crystalline size in sequentially by 12,17; 48,67; 30,45; dan 60,89 nm. DRS data showed that the band gap energy of TiO<sub>2</sub> doped 0,3% V with temperature 125, 150, 175, and 200 °C are respectively 2,01 eV; 2,83 eV; 2,79 eV; and 3,09 eV. SEM data indicates the form of spheric morphology at 125, 150, 175, and 200 °C temperature variation. Moreover, the crystal size about 220 – 400 nm at 200 °C. EDX data showed vanadium element detected at 150, 175, and 200 °C and carbon element detected at 125, 150, 175, and 200 °C.

## الملخص

سعدية، ح، س. ٢٠١٩. التوليف و التوصيف من ثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) مخدر بفاناديوم (III) اختلاف درجة الحرارة باستخدام طريقة سولفوتيرمال. البحث الجامعي. قسم الكيمياء، كلية العلوم والتكنولوجيا جامعة الإسلامية الحكومية مولانا مالك إبراهيم مالانج. المشرفة ١: نور عيني الماجيستر، المشرف ٢: احمد حنفي الماجيستر، المستشار: رحمة ننعسي الماجيستر

الكلمات المفتاحيات: ثاني أكسيد التيتانيوم، فاناديوم ، سولفوتيرمال، الضوئية.

تم استخدام محفز ضوئي ثاني أكسيد التيتانيوم على نطاق واسع كمادة تحفيزية ضوئية في تحلل النفايات العضوية بسبب النشاط التحفيزي الضوئي العالي من الاستقرار الكيميائي الجيد والأسعار المنخفضة نسبياً. لكن ثاني أكسيد التيتانيوم لديه ضعف يمثل استجابة رديئة للضوء المرئي بسبب طاقة فجوة الحزمة البالغة ٣،٣ فولت الإلكترون. لذلك من الضروري تعديل مادة ثاني أكسيد التيتانيوم لزيادة نشاطها في منطقة المرئية. طريقة واحدة يمكن القيام به هي عن طريق استخدام مواد إشابة ٣،٠ % فاناديوم (III). يهدف هذا البحث لمعرفة التأثير إشابة ٣،٠ % فاناديوم (III) و درجة الحرارة ١٢٥، ١٥٠، ١٧٥، و ٢٠٠ درجة مئوية.

تستخدم هذه الدراسة طريقة سولفوتيرمال مع تفاوت في درجة الحرارة من ١٢٥، ١٥٠، ١٧٥، و ٢٠٠ درجة مئوية و TTIP كسلائف  $Ti^{4+}$  و  $V(acac)_3$  باعتباره المنشط  $V^{3+}$ . يستخدم التوصيف حيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد الخصائص الهيكل و التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (DRS UV-Vis) لتحديد الخصائص البصرية التي تتكون من طاقة فجوة الحزمة و منطقة امتصاص الأشعة السينية و مسح المجهر الإلكتروني - تشتت الطاقة بالأشعة السينية (SEM-EDX) لتحديد التشكل ووفرة عناصر ثاني أكسيد التيتانيوم مخدر ٣،٠ % فاناديوم (III).

اظهر نتائج البحوث أن مرحلة أناتاس تم تشكيلها على ثاني أكسيد التيتانيوم مخدر ٣،٠ % فاناديوم (III) مع الاختلافات في درجات الحرارة سولفوتيرمال (١٢٥، ١٥٠، ١٧٥، و ٢٠٠ درجة مئوية). إعطاء الاختلافات في درجات الحرارة سولفوتيرمال يمكن أن تؤثر على حجم الكريستال. تظهر البيانات DRS أن الطاقة فجوة الحزمة من ثاني أكسيد التيتانيوم مخدر ٣،٠ % فاناديوم (III) مع الاختلافات في درجات الحرارة ١٢٥، ١٥٠، ١٧٥، و ٢٠٠ درجة مئوية في التسلسل هي ٢،٤١؛ ٢،٢٤؛ ٨٣،٢٩؛ ٢،٧٩؛ ٣،٠٩؛ فولت الإلكترون. تظهر البيانات SEM أن الأشكال المورفولوجية مددورة على الاختلافات في درجات الحرارة ١٢٥، ١٥٠، ١٧٥، و ٢٠٠ درجة مئوية بخلاف ذلك حصلت على حجم الكريستال حولها ٢٠٠-٤٠٠ نانومتر على درجة الحرارة ١٢٥، ١٥٠، ١٧٥، و ٢٠٠ درجة مئوية أن البيانات EDX تبين عناصر الفاناديوم على درجات الحرارة ١٢٥، ١٥٠، ١٧٥ و ١٧٥ درجة مئوية و عناصر الكربون على درجات الحرارة ١٢٥، ١٥٠، ١٧٥، و ٢٠٠ درجة مئوية.

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Semikonduktor  $\text{TiO}_2$  sering digunakan sebagai material fotokatalis. Hal ini karena  $\text{TiO}_2$  memiliki kelebihan antara lain aktivitas fotokatalisis yang tinggi, stabilitas kimia yang baik, harga relatif murah dan tidak toksik (Choi, dkk., 2009).  $\text{TiO}_2$  dapat dimanfaatkan untuk dekomposisi senyawa organik (Klosek dan Raftery, 2001) dan produksi energi hidrogen melalui reaksi pemecahan air (*water splitting*) (Pavithra dan Doble, 2008).  $\text{TiO}_2$  memiliki 3 struktur polimorf antara lain anatase, rutil, dan brookit. Fasa anatase memiliki aktivitas fotokatalisis yang lebih tinggi daripada rutil dan brookit, sehingga baik untuk fotokatalisis (Nam dan Han, 2003).

Salah satu kelemahan anatase  $\text{TiO}_2$  adalah respon yang kurang baik pada cahaya tampak dikarenakan memiliki energi celah pita yang lebar (3,2 eV) (Liu, dkk., 2011). Oleh karena itu perlu dilakukan modifikasi terhadap material  $\text{TiO}_2$  untuk meningkatkan aktivitasnya didaerah sinar tampak (400 – 750 nm). Salah satu cara yang dapat dilakukan adalah dengan pendopongan menggunakan ion logam. Doping  $\text{TiO}_2$  menggunakan ion logam seperti besi (Fe) (Zhu, dkk., 2006), nikel (Ni) (Niishiro, dkk., 2005), vanadium (V) (Klosek dan Raftery, 2001), dan kromium (Cr) (Anpo, 1998) dilaporkan dapat meningkatkan aktivitas fotokatalisis dibawah sinar tampak (Choi, dkk., 2010).

Ion logam vanadium dilaporkan dapat meningkatkan fotoreaktivitas  $\text{TiO}_2$  (Mohamed, dkk., 2006), meningkatkan kestabilan dan memperpanjang rentang penyerapan sinar tampak dari  $\text{TiO}_2$  (Thuy, dkk., 2012).

Choi, dkk. (2009) melaporkan bahwa doping 0,3% vanadium pada TiO<sub>2</sub> mampu menggeser serapan spektra yang lebar pada daerah sinar tampak antara 400 – 700 nm dibandingkan nikel (Ni) dan kromium (Cr). Uji aktivitas fotokatalisis pada TiO<sub>2</sub> tanpa dan dengan doping vanadium juga telah dilaporkan terhadap degradasi metilena biru. Persentase degradasi metilena biru pada TiO<sub>2</sub> terdoping vanadium lebih besar (97%) dibandingkan TiO<sub>2</sub> tanpa doping (25%) (Shao, dkk., 2016).

Modifikasi TiO<sub>2</sub> agar dapat aktif didaerah sinar tampak merupakan hasil buah fikir manusia tentang pemanfaatan segala sesuatu yang diciptakan oleh Allah SWT baik di langit, bumi maupun diantara keduanya untuk mengatasi permasalahan-permasalahan yang ada di muka bumi, sebagaimana firman Allah SWT dalam Q.S Ali Imran ayat 190-191:

إِنَّ فِي خَلْقِ السَّمُوتِ وَالْأَرْضِ وَاخْتِلَافِ اللَّيْلِ وَالنَّهَارِ لَآيَاتٍ لِّأُولِي الْأَلْبَابِ ۚ ۱۹۰ الَّذِينَ يَذْكُرُونَ اللَّهَ قِيَمًا وَفُجُودًا وَعَلَىٰ جُنُوبِهِمْ وَيَتَفَكَّرُونَ فِي خَلْقِ السَّمُوتِ وَالْأَرْضِ رَبَّنَا مَا خَلَقْتَ هَذَا بَطْلًا تُسَبِّحُكَ فَقِنَا عَذَابَ النَّارِ ۚ ۱۹۱

*Artinya: “Sesungguhnya dalam penciptaan langit dan bumi, dan silih bergantinya malam dan siang terdapat tanda-tanda bagi orang-orang yang berakal. (yaitu) orang-orang yang mengingat Allah sambil berdiri atau duduk atau dalam keadan berbaring dan mereka memikirkan tentang penciptaan langit dan bumi (seraya berkata): Ya Tuhan kami, tiadalah Engkau menciptakan ini dengan sia-sia, Maha Suci Engkau, maka peliharalah kami dari siksa neraka.”(Q.S Ali Imran (3): 190-191).*

Sebagaimana yang telah dijelaskan oleh Allah SWT pada kata *ulul albab* (orang-orang yang berakal) bahwa diperintahkan bagi mereka untuk senantiasa “*yatafakkaruna*” yaitu memperhatikan, merenungkan, dan memikirkan segala bentuk ciptaan-Nya. Salah satu upaya manusia dalam memikirkan ciptaan-Nya

adalah mengenai material  $\text{TiO}_2$  sebagai katalis dan potensi cahaya matahari sebagai sumber cahaya sehingga dapat dimanfaatkan dalam proses fotokatalisis.

$\text{TiO}_2$  terdoping vanadium telah banyak disintesis dengan metode reaksi padatan (Niishiro, dkk., 2005), sonikasi (Rojabiyah, 2017), sol gel (Iketani, dkk., 2004), *metalorganic chemical vapour deposition* (MOCVD) (Feng, dkk., 2012), dan solvotermal (Kasuga, dkk., 1999). Reaksi kimia atau transformasi dalam pelarut organik di bawah tekanan dan suhu superkritis dapat terjadi pada metode solvotermal (Gupta dan Tripathi, 2012). Penggunaan nama solvotermal sering diganti menggunakan pelarut yang digunakan. Misalnya solvotermal menjadi hidrotermal saat pelarut yang digunakan air, dan ammonotermal untuk penggunaan pelarut amonia (Lalena, dkk., 2008).

Kelebihan metode solvotermal dibandingkan metode yang lain diantaranya, penggunaan temperatur reaksi rendah ( $< 250\text{ }^\circ\text{C}$ ) sehingga senyawa yang metastabil pada suhu tinggi dapat disintesis pada suhu rendah (Schubert dan Husing, 2004). Fasa anatas merupakan fasa metastabil dari  $\text{TiO}_2$ . Fasa anatas dapat bertransformasi menjadi fasa rutil pada suhu  $600\text{ }^\circ\text{C}$  baik dengan metode sol gel maupun metode sonikasi (Shao, dkk., 2016). Khafifudin, (2017) melakukan sintesis  $\text{TiO}_2$  tanpa doping ( $\text{TiO}_2$ ) dengan metode sonikasi menghasilkan transformasi fasa dari anatas ke rutil pada suhu  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Sedangkan transformasi fasa anatas ke fasa rutil pada material  $\text{TiO}_2$  terdoping vanadium ( $\text{TiO}_2\text{-V}$ ) yang juga disintesis menggunakan metode sonikasi terjadi pada suhu  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (Chasanah, 2017). Hal ini mengindikasikan bahwa penambahan dopan vanadium pada  $\text{TiO}_2$  dapat menginduksi transisi fasa anatas menjadi rutil pada suhu yang lebih rendah ( $550$

°C). Oleh karena itu, metode solvotermal diharapkan dapat menurunkan suhu reaksi sehingga dapat mengurangi pengaruh transformasi fasa.

Jenis prekursor dalam sintesis TiO<sub>2</sub> juga mempengaruhi ukuran kristal dan hasil morfologi. Yoon (2010) melakukan sintesis TiO<sub>2</sub> dengan membandingkan prekursor titanium tetraisopropoksida (TTIP) dan TiCl<sub>4</sub>. Penggunaan prekursor TTIP memiliki ukuran kristal yang lebih kecil (32 nm) dengan bentuk *spheric* dibandingkan prekursor TiCl<sub>4</sub> (34 nm) dengan bentuk *polyhedron*. Sifat prekursor TTIP merupakan prekursor yang mudah terhidrolisis oleh air, menyebabkan laju hidrolisis tidak terkontrol sehingga terbentuk struktur kristal anisotropik (Melcarne, dkk., 2010).

Shu (2003) melaporkan bahwa penggantian pelarut air (hidrotermal) ke pelarut organik (solvotermal) dapat menurunkan ukuran nanopartikel. Hal ini dikarenakan pelarut alkohol dapat teradsorpsi pada permukaan inti logam sehingga dapat menghambat laju pertumbuhan dan menstabilkan kristal dalam ukuran kecil untuk mencegah terjadinya pertumbuhan ukuran kristal (Bang dan Suslick, 2010). Hal ini menjadikan pemilihan pelarut menjadi sangat penting karena memiliki peranan dalam menentukan ukuran kristal. Pelarut alkohol dengan jumlah karbon yang lebih banyak memiliki ukuran kristal yang lebih kecil (Etanol; 13,1 nm sedangkan propanol: 12,1 nm) karena halangan sterik yang lebih besar (Wu dan Tai, 2013). Oleh karena itu, penggunaan pelarut isopropanol diharapkan dapat menghasilkan ukuran kristal yang lebih kecil sehingga aktivitas fotokatalisis lebih efektif.

Suhu juga memiliki pengaruh yang sangat signifikan terhadap karakteristik produk TiO<sub>2</sub>. Hal ini dikarenakan suhu eksperimen dapat mempengaruhi

supersaturasi (lewat-jenuh) dan nukleasi suatu produk (Hayashi dan Hakuta, 2010). Maka pemilihan suhu optimum sangat diperlukan untuk memperoleh produk  $\text{TiO}_2$  dengan karakteristik yang baik (ukuran kecil dan luas permukaan lebar). Collazo (2011) melakukan sintesis  $\text{TiO}_2$  tanpa doping dengan variasi suhu ( $150\text{ }^\circ\text{C}$  dan  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) pada metode solvotermal. Diperoleh hasil bahwa karakteristik  $\text{TiO}_2$  lebih baik pada suhu  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (ukuran kristal  $8,9\text{ nm}$  dengan  $S_{\text{BET}}$  sebesar  $169\text{ m}^2/\text{g}$ ) dibandingkan suhu  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (ukuran kristal  $12,0\text{ nm}$  dengan  $S_{\text{BET}}$  sebesar  $129\text{ m}^2/\text{g}$ ).

Pengaruh suhu solvotermal pada prekursor titanium tetraisopropoksida (TTIP) dan pelarut isopropanol dalam sintesis  $\text{TiO}_2$  terdoping vanadium ( $\text{TiO}_2\text{-V}$ ) belum dilaporkan secara komprehensif sehingga penelitian ini akan difokuskan pada pengaruh suhu solvotermal terhadap hasil sintesis  $\text{TiO}_2\text{-V}$  menggunakan prekursor TTIP dengan pelarut isopropanol. Sintesis  $\text{TiO}_2\text{-V}$  dilakukan dengan metode solvotermal pada suhu  $125$ ,  $150$ ,  $175$ , dan  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Pengaruh suhu akan dipelajari terhadap perubahan sifat fisik, karakter struktur, sifat optik yang meliputi serapan sinar UV-Vis dan energi celah pita, dan karakter morfologi serta kelimpahan unsur dari hasil sintesis.

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan diatas, diperoleh rumusan masalah sebagai berikut:

1. Bagaimana identifikasi fisik fotokatalis  $\text{TiO}_2$  terdoping vanadium yang disintesis pada variasi suhu solvothermal?
2. Bagaimana karakteristik struktur fotokatalis  $\text{TiO}_2$  terdoping vanadium yang disintesis pada variasi suhu solvothermal?
3. Bagaimana karakteristik sifat optik  $\text{TiO}_2$  terdoping vanadium yang disintesis pada variasi suhu solvothermal?
4. Bagaimana morfologi dan kelimpahan unsur fotokatalis  $\text{TiO}_2$  terdoping vanadium yang disintesis pada variasi suhu solvothermal?

## 1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah diatas, maka tujuan penelitian yang ingin diperoleh dari penelitian ini adalah:

1. Untuk mengetahui identifikasi fisik fotokatalis  $\text{TiO}_2$  terdoping vanadium yang disintesis pada variasi suhu solvothermal.
2. Untuk mengetahui karakteristik struktur fotokatalis  $\text{TiO}_2$  terdoping vanadium yang disintesis pada variasi suhu solvothermal.
3. Untuk mengetahui karakteristik sifat optik  $\text{TiO}_2$  terdoping vanadium yang disintesis pada variasi suhu solvothermal.
4. Untuk mengetahui morfologi dan kelimpahan unsur fotokatalis  $\text{TiO}_2$  terdoping vanadium yang disintesis pada variasi suhu solvothermal.

#### 1.4 Batasan Masalah

Berdasarkan rumusan masalah yang telah diuraikan diatas, dapat ditentukan batasan masalah sebagai berikut:

1. Metode sintesis fotokatalis TiO<sub>2</sub> terdoping vanadium yang digunakan adalah metode solvotermal pada variasi suhu 125, 150, 175, dan 200 °C selama 12 jam dengan konsentrasi vanadium sebesar 0,3% berat unsur (rasio berat).
2. Karakterisasi struktur fotokatalis TiO<sub>2</sub> terdoping 0,3% vanadium menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD).
3. Karakterisasi sifat optik dengan *Diffuse Reflectance Spectrofotometer* (DRS) yang meliputi serapan sinar UV-Vis dan energi celah pita.
4. Karakterisasi morfologi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan kelimpahan unsur dengan *Energy Dispersive X-Ray* (EDX).

#### 1.5 Manfaat

Manfaat yang diperoleh dari penelitian ini adalah:

1. Diperoleh referensi baru tentang pengaruh suhu dalam sintesis TiO<sub>2</sub>-V 0,3% menggunakan metode solvotermal.
2. Diperoleh informasi karakteristik struktur, serapan sinar dan morfologi fotokatalis TiO<sub>2</sub>-V 0,3%.

## BAB II

### DASAR TEORI

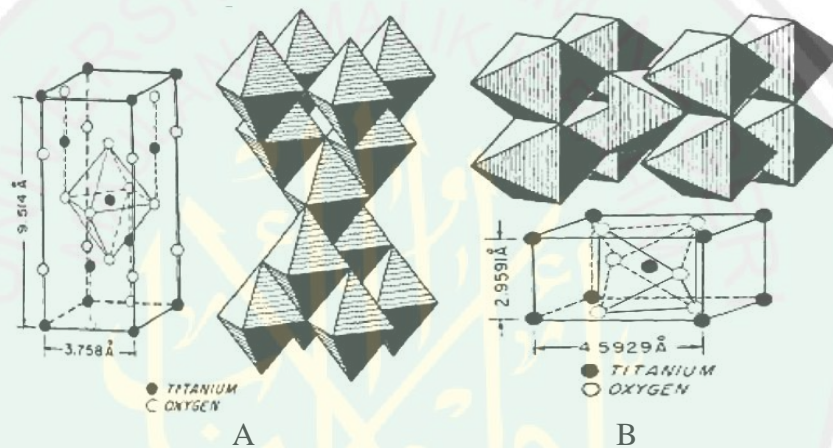
#### 2.1 Karakteristik Semikonduktor TiO<sub>2</sub> Sebagai Material Fotokatalis

Semikonduktor adalah bahan yang sifat kelistrikannya berada diantara sifat konduktor dan isolator (Sistesya, dkk., 2013). Semikonduktor dicirikan sebagai material yang terisi pita valensi (*bonding*) dan kosongnya pita konduksi (*antibonding*) (Palupi, 2006). Kedua pita tersebut dipisahkan oleh energi kosong yang disebut energi ambang atau energi celah pita. Suatu material dapat digunakan sebagai fotokatalis jika memiliki energi celah pita (Gunlazuardi, 2001), karena dapat menghasilkan elektron dan hole melalui proses eksitasi elektron.

Karakteristik fotokatalis yang baik dapat dilihat dari beberapa hal diantaranya, 1) Struktur material, yaitu struktur kristal yang dapat mempengaruhi luas permukaan dan sisi aktif material semikonduktor (Sasti, 2011), 2) Struktur elektronik, yaitu besarnya ukuran energi celah pita dan potensial redoks untuk menentukan kemampuan dalam menyerap energi foton (Sutanto dan Wibowo, 2015), dan 3) Morfologi suatu material, yaitu ukuran partikel mempengaruhi luas area permukaan (Ibhadon dan Fitzpatrick, 2013). Ketiga faktor tersebut dapat mempengaruhi aktivitas fotokatalisis dari suatu semikonduktor.

Material semikonduktor yang sering digunakan sebagai fotokatalis adalah kelompok oksida logam yaitu titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>). TiO<sub>2</sub> merupakan bahan semikonduktor tipe n intrinsik yang memiliki 3 bentuk polimorf yang berbeda yaitu brookit, anatas, dan rutil (Pradhan, dkk., 2011) (Gambar 2.1). Polimorf TiO<sub>2</sub> yang umum digunakan sebagai fotokatalis adalah anatas dan rutil. Perbedaan fasa akan

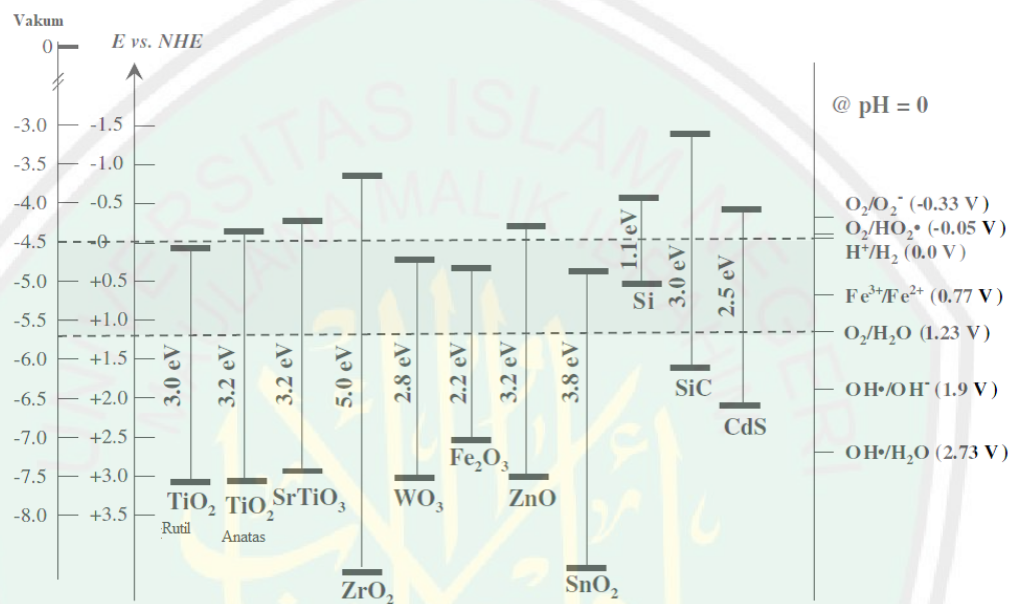
mempengaruhi kerapatan dari masing-masing struktur kristal. Rutil memiliki kerapatan 4,2 g/cc, sedangkan anatase memiliki kerapatan 3,9 g/cc (Licciulli, 2002). Fasa anatase dilaporkan memiliki daerah aktivasi yang lebih luas dibandingkan rutil, sehingga kristal anatase menjadi lebih reaktif terhadap cahaya dibandingkan fasa rutil. Hal ini mengakibatkan fasa anatase lebih banyak digunakan sebagai material fotokatalis.



**Gambar 2.1** Struktur kristal TiO<sub>2</sub> A. Anatase dan B. Rutil (Licciulli, 2002)

Jenis struktur yang berbeda juga mengakibatkan perbedaan tingkat energi struktur pita elektroniknya. Sehingga energi celah pita dari ke 2 polimorf diatas berbeda. Anatase memiliki energi celah pita sebesar 3,2 eV (Thuy, dkk., 2012) sedangkan rutil sebesar 3,1 eV (Gunlazuardi, 2001). Perbedaan celah pita akan mempengaruhi sifat potensial redoks (kemampuan oksidasi dan reduksi) dari material fotokatalis. Energi pada pita valensi (*E<sub>VB</sub>*) merupakan ukuran kekuatan oksidasi *hole*, semakin negatif nilai potensial tepi pita valensi maka daya oksidasi *hole* semakin besar. Sedangkan tingkat energi pada pita konduksi (*E<sub>CB</sub>*) merupakan ukuran kekuatan reduksi dari elektron, semakin positif nilai potensial tepi pita

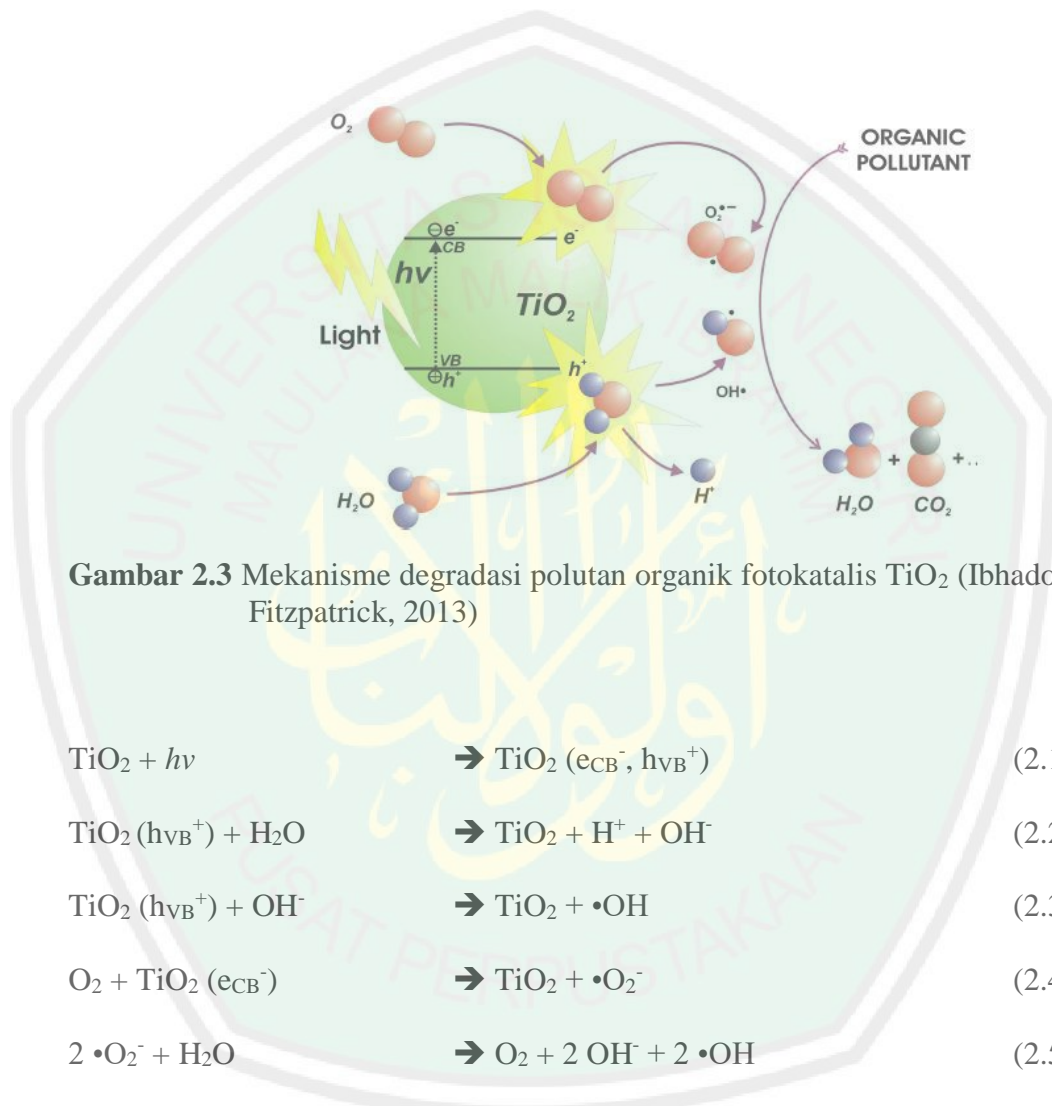
konduksi maka daya reduksi elektron semakin besar (Hoffman, dkk., 1995). Pada Gambar 2.2 menggambarkan bahwa pada  $\text{TiO}_2$  fasa anatas memiliki kemampuan reduksi lebih tinggi, sehingga aktivitas fotokatalisis anatas lebih efektif dibandingkan fasa rutil.



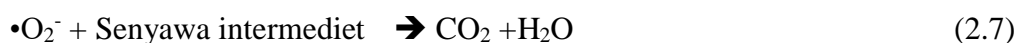
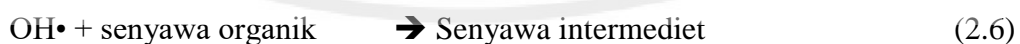
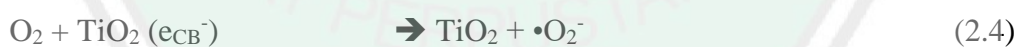
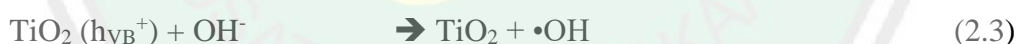
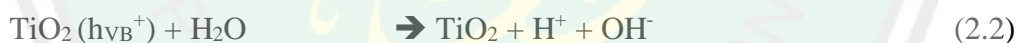
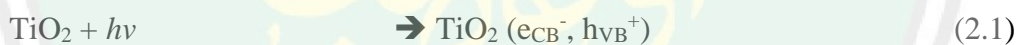
**Gambar 2.2** Diagram tingkat energi yang menunjukkan posisi pita valensi, pita konduksi berbagai semikonduktor dan hubungannya dengan potensial redoks relatif terhadap standar elektroda hidrogen pada pH = 0 (Choi, 2006)

Proses fotokatalisis dapat terjadi ketika suatu material semikonduktor dikenai foton (cahaya) dengan energi sama atau lebih besar dari energi celah pita (*band gap*). Peristiwa ini menyebabkan terbentuknya *hole* ( $h^+$ ) pada pita valensi dan elektron ( $e^-$ ) pada pita konduksi. Sebagian besar pasangan  $e^-$  dan  $h^+$  ini akan berekombinasi kembali, baik di permukaan (*surface recombination*) atau di dalam partikel *bulk* (*volume recombination*). Sementara sebagian pasangan  $e^-$  dan  $h^+$  dapat bertahan sampai pada permukaan semikonduktor, sehingga *hole* ( $h^+$ ) mengikat  $\text{OH}^-$

menjadi  $\text{OH}\cdot$  dan elektron ( $e^-$ ) mengikat  $\text{O}_2$  menjadi  $\text{O}_2\cdot^-$  yang kemudian berperan sebagai agen pereduksi dan pengoksidasi pada reaksi fotokatalisis (Gambar 2.3). Reaksi keseluruhan yang terlibat dalam fotokatalisis ditunjukkan pada Persamaan 2.1 – 2.7 (Hidaka, 2004).



**Gambar 2.3** Mekanisme degradasi polutan organik fotokatalis  $\text{TiO}_2$  (Ibhadon dan Fitzpatrick, 2013)



Tayade, dkk. (2007) melakukan sintesis  $\text{TiO}_2$  nanokristal dan membandingkan aktivitas fotokatalisis dari fasa anatas (AT) dan rutil (RT) dalam

mendegradasi *acetophenone* (AP), *nitrobenzene* (NB), *methylene blue* (MB), dan *malachite green* (MG). Data persentase penyerapan substansi AP, NB, MB, dan MG menggunakan katalis AT adalah 9%, 8%, 24%, dan 28%, sedangkan menggunakan katalis RT diperoleh sebesar 2%, 2%, 10%, dan 12%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa degradasi fasa anatas lebih tinggi dibandingkan dengan fasa rutil.

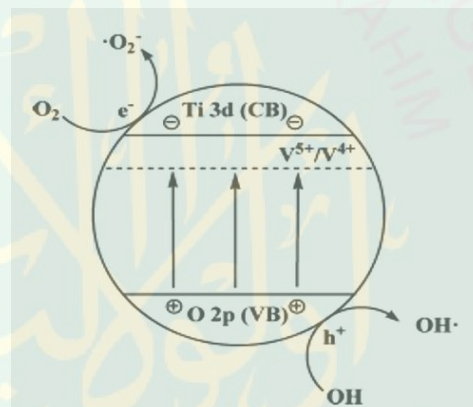
## 2.2 Modifikasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub> anatas dengan Doping Vanadium

Penggunaan material TiO<sub>2</sub> sebagai fotokatalis masih belum efisien karena lebih dari 98 % sinar matahari yang mencapai bumi berada pada rentang daerah sinar tampak (>400 nm) (Wu, dkk., 2004), sedangkan aktivitas fotokatalisis anatas TiO<sub>2</sub> berada pada rentang sinar UV (Kamegawa, dkk., 2009). Oleh karena itu perlu dilakukan pelebaran daerah spektra serapan anatas TiO<sub>2</sub>. Salah satunya dengan cara doping ion logam.

Doping merupakan proses pemasukan logam kedalam material fotokatalis dengan tujuan untuk memperbaiki sifat fotokatalis sesuai dengan kebutuhan (Lestari, 2009). Kelebihan dilakukan doping antara lain memperoleh semikonduktor dengan energi celah pita yang lebih rendah dari sebelumnya (Kumar, dkk., 2015), mampu bertindak sebagai penjebak elektron atau *electron trapper*, dan memperkecil laju rekombinan atau meningkatkan pemisahan elektron ( $e^-$ ) dan *hole* ( $h^+$ ) (Nainani, dkk., 2012).

Rohman (2015) melakukan sintesis TiO<sub>2</sub> dengan dan tanpa doping vanadium. Keduanya menghasilkan struktur yang sama yaitu anatas dengan nilai band gap yang berbeda. TiO<sub>2</sub> tanpa doping (TiO<sub>2</sub>) memiliki *band gap* sebesar 3,216 eV sedangkan TiO<sub>2</sub> dengan doping vanadium (TiO<sub>2</sub>-V) memiliki *band gap* sebesar

3,167 eV. Pendopongan vanadium kedalam material  $\text{TiO}_2$  menunjukkan perubahan sifat elektronik melalui penurunan energi *band gap*. Hal ini dikarenakan adanya tingkat energi baru pada *band gap*  $\text{TiO}_2$  dengan adanya logam vanadium yang terdispersi matriks  $\text{TiO}_2$ . Berdasarkan data komputasi bahwa pendopongan vanadium akan membentuk level energi baru yaitu level *t<sub>2g</sub>* dari orbital 3*d* vanadium yang berada dibawah pita konduksi sehingga elektron dapat tereksitasi dari pita valensi  $\text{TiO}_2$  ke level *t<sub>2g</sub>* orbital 3*d* dari vanadium (Thuy, dkk., 2012) baik  $\text{V}^{4+}$  atau  $\text{V}^{5+}$  (Gambar 2.4).

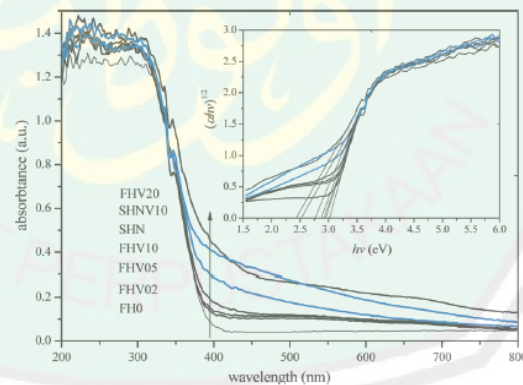


**Gambar 2.4** Mekanisme  $\text{TiO}_2$  terdoping vanadium (Liu, dkk., 2011)

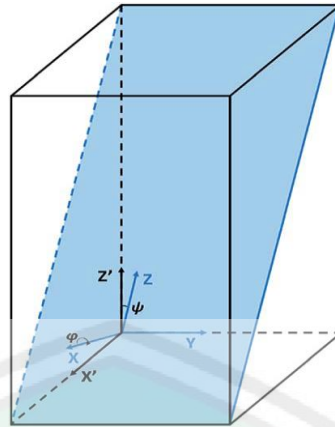
Vanadium merupakan senyawa multivalensi (umumnya  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ , dan  $\text{V}^{5+}$ ). Dopan vanadium (III) memberikan pengaruh yang lebih besar terhadap pergeseran serapan sinar material fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dibandingkan dopan vanadium (IV) dan vanadium (V). Pergeseran serapan sinar  $\text{TiO}_2$  yang terdoping vanadium (III) memberikan serapan pada daerah antara 400 – 700 nm (Choi, dkk., 2009). Sedangkan pergeseran serapan sinar  $\text{TiO}_2$  yang terdoping vanadium (IV) dan vanadium (V) berada pada daerah 380 nm (Maulina, 2014 dan Thuy, dkk., 2012).

Penggunaan dopan  $V^{3+}$  dalam material  $TiO_2$  dapat mensubstitusi  $Ti^{4+}$  pada kisi kristal akibat jari-jari ion yang mirip dengan ion  $Ti^{4+}$  ( $V^{3+} = 0,78 \text{ \AA}$  dan  $Ti^{4+} = 0,74 \text{ \AA}$ ). Jika perbandingan jari-jari logam *host* dengan logam dopan tidak lebih dari 15%, maka dimungkinkan larutan padat mengalami substitusi. Jika perbandingan jari-jari dopan yang dimasukkan sama atau lebih kecil dari *host*, maka dimungkinkan larutan padat mengalami interstisi (Effendy, 2010).

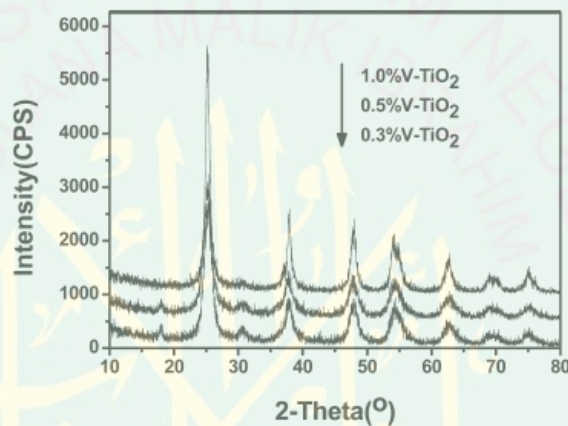
Liu, dkk. (2011) juga melaporkan bahwa  $TiO_2$  terdoping vanadium dengan variasi konsentrasi dopan 0%, 0,2%, 0,5%, dan 1,0% dapat mempengaruhi energi celah pita ( $E_g$ ). Data UV-Vis DRS (Gambar 2.5) menunjukkan bahwa  $E_g$  menurun dari 2,95; 2,95; dan 2,86 eV dengan jumlah vanadium yang terdeteksi dengan instrumentasi ICP adalah 0,17%; 0,26%; dan 0,47%. Hal ini mengkonfirmasi bahwa dopan vanadium dalam jumlah sedikit dapat mengubah  $E_g$  secara signifikan.



**Gambar 2.5** Spektra *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectrofotometer* (DRS) sampel sintesis  $TiO_2$  (Liu, dkk., 2011)



Gambar 2.6 Ilustrasi bidang kristal 101 (Guc, dkk. 2016)

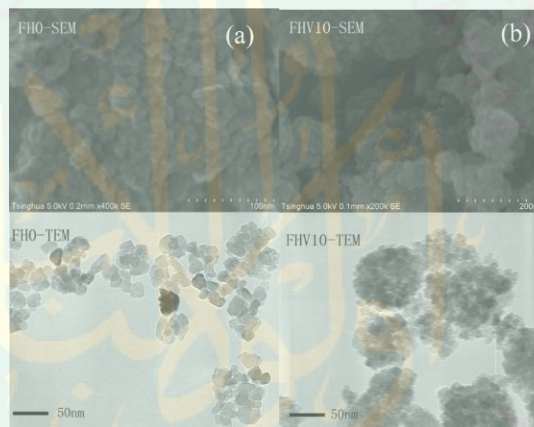


Gambar 2.7 Pola XRD dari 0,3% V-TiO<sub>2</sub>, 0,5% V-TiO<sub>2</sub>, dan 1,0% V-TiO<sub>2</sub> (Liu, dkk, 2011)

Sintesis TiO<sub>2</sub> terdoping vanadium dengan konsentrasi yang berbeda (0,3%, 0,5%, dan 1,0%) juga dilaporkan oleh Liu, (2011) dengan karakteristik struktur berupa anatase murni dengan  $2\theta = 25^\circ$  yang menunjukkan bidang kristal 101 (Ilustrasi pada Gambar 2.6) dan tidak ada *peak* yang menunjukkan vanadium oksida (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> atau V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Gambar 2.7). Hal ini mengindikasikan bahwa ion vanadium telah bergabung di dalam kisi TiO<sub>2</sub> baik dengan mekanisme substitusi maupun intertisi. Ukuran kristal anatase dihitung menggunakan rumus *Scherrer* diperoleh ukuran sebesar 7,7 nm (0,3% V), 8,3 nm (0,5% V), dan 10,9 nm (1,0% V). Hal ini

menunjukkan bahwa doping 0,3% V merupakan konsentrasi terbaik dalam menurunkan ukuran kristal.

Selain mempengaruhi perubahan sifat elektronik  $\text{TiO}_2$ , vanadium juga mempengaruhi struktur morfologi yang ditunjukkan pada Gambar 2.8. Hasil morfologi  $\text{TiO}_2$  dengan dan tanpa dopan vanadium menghasilkan ukuran dan distribusi partikel yang berbeda.  $\text{TiO}_2$  doping vanadium memiliki ukuran yang lebih kecil dengan distribusi ukuran partikel lebih seragam ( $13 \pm 3$  nm) dibandingkan dengan  $\text{TiO}_2$  tanpa dopan vanadium ( $20 \pm 6$  nm) (Liu, dkk., 2011).

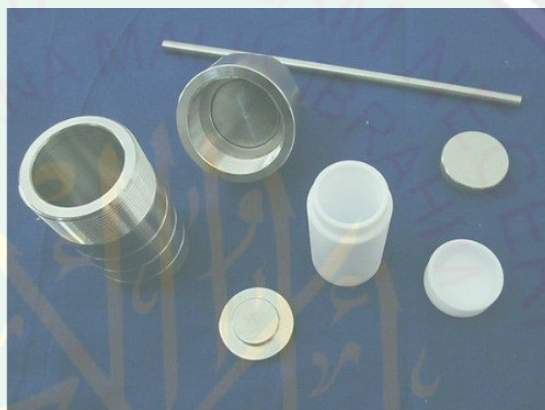


**Gambar 2.8** Data TEM dan SEM a)  $\text{TiO}_2$  b)  $\text{TiO}_2\text{-V}$  (Liu, dkk., 2011)

### 2.3 Sintesis $\text{TiO}_2$ Terdoping 0,3% Vanadium Menggunakan Metode Solvotermal

Metode solvotermal adalah reaksi kimia didalam sistem tertutup dengan pelarut (cair atau tidak cair) dengan suhu diatas titik didih pelarut (Demazeau, 2008). Metode ini dilakukan dengan menggunakan tekanan uap dan suhu di atas titik didih normal yang bertujuan untuk mempercepat reaksi antar zat padat (suhu rendah). Metode solvotermal dapat digunakan untuk pembentukan atau

pertumbuhan kristal (West, 1984). Pertumbuhan kristal dengan metode solvotermal terjadi dalam sebuah alat yang terbuat dari tabung baja yang disebut *hydrothermal autoclave reactor*. *Hydrothermal autoclave reactor* terdiri dari 2 alat yaitu *autoclave* dan *teflon chamber* (Gambar 2.9). *Teflon chamber* ini harus bersifat inert terhadap larutan untuk mencegah terjadinya reaksi antara dinding dan bagian yang dimasukkan ke dalamnya.

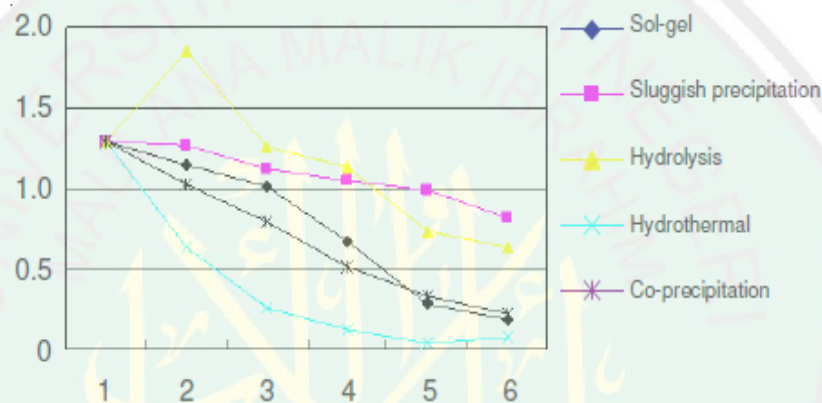


**Gambar 2.9** *Hydrothermal autoclave reactor* (Dokumentasi Pribadi)

Kelebihan solvotermal antara lain menghemat energi, proses sederhana, bebas polusi (karena dilakukan pada sistem tertutup), biaya cukup efisien, tingkat dispersi lebih tinggi, kontrol nukleasi yang lebih baik, tingkat reaksi yang tinggi, dan temperatur operasi yang lebih rendah dengan pelarut yang tepat, serta kemudahan dalam mengontrol bentuk partikel (Pujiyanto, 2009). Material hasil sintesis melalui metode solvotermal juga lebih homogen karena prosesnya terjadi secara perlahan-lahan (Yanagisawa & Ovenstone, 1999).

Kavitha, dkk. (2013) telah melaporkan bahwa sintesis  $\text{TiO}_2$  menggunakan metode solvotermal memiliki struktur, morfologi, dan uji aktivitas yang lebih baik

(kristalinitas dan homogenitas tinggi, bentuk *spheric*, dan ukuran partikel 50 – 70 nm) dibandingkan metode sol gel. Sintesis TiO<sub>2</sub> juga telah dilakukan menggunakan perbandingan metode yaitu sol gel, co-presipitasi, presipitasi lamban, hidrolisis, dan solvotermal. Sintesis TiO<sub>2</sub> menggunakan metode solvotermal memiliki aktivitas fotokatalisis yang paling baik dibandingkan metode lain (Gambar 2.10) (Liu, dkk., 2014).

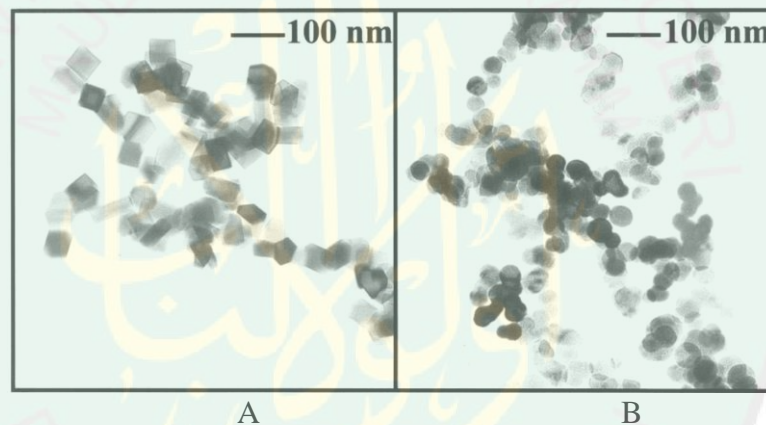


**Gambar 2.10** Relasi absorbansi Vs waktu degradasi TiO<sub>2</sub> variasi metode (Liu, dkk., 2014)

Penggunaan metode solvotermal dapat mempengaruhi bentuk, ukuran kristal, distribusi kristal (homogenitas), dan fasa kristal (Stride dan Tuong, 2010). Terdapat dua parameter yang sangat berperan dalam mengontrol morfologi produk, yaitu parameter kimia (prekursor, pelarut, dan pH) dan parameter termodinamika (suhu, tekanan, dan waktu reaksi) (Demazeau, 2008).

Sifat struktur suatu produk dapat dipengaruhi oleh prekursor yang digunakan. Prekursor yang sering digunakan dalam sintesis TiO<sub>2</sub> adalah jenis titanium alkoksida (titanium tetraisopropoksida, titanium butoksida, dan titanium tetrabutoksida) dan titanium halida (TiCl<sub>4</sub> dan TiF<sub>4</sub>) (Cargnello, dkk., 2014). Yoon

(2010) membandingkan prekursor titanium alkoksida (*titanium tetraisopropoxide* (TTIP)) dan titanium halida ( $\text{TiCl}_4$ ) dalam sintesis  $\text{TiO}_2$ . Penggunaan prekursor TTIP memiliki ukuran kristal yang lebih kecil (32 nm) dengan bentuk *spheric* dibandingkan prekursor  $\text{TiCl}_4$  (34 nm) dengan bentuk *polyhedron* (Gambar 2.11). Sintesis  $\text{TiO}_2$  menggunakan metode sol gel dengan membandingkan 2 prekursor jenis alkoksida (titanium isopropoksida dan titanium butoksida) juga dilaporkan bahwa ukuran partikel dengan prekursor TTIP (7 – 9 nm) lebih kecil dibandingkan titanium tetrabutoksi (8 – 16 nm) (Karkare, 2014).



**Gambar 2.11** Gambar TEM partikel  $\text{TiO}_2$  dipreparasi menggunakan prekursor a)  $\text{TiCl}_4$  dan b) TTIP (Yoon, 2010)

Pemilihan pelarut juga harus diperhatikan karena pentingnya peranan pelarut dalam metode solvotermal. Sifat pelarut seperti konstanta dielektrik dan titik didih selama proses solvotermal dapat mempengaruhi ukuran kristal. Pelarut dengan titik didih tinggi dan jumlah karbon banyak akan memproduksi ukuran kristal yang lebih kecil karena efek sterik, sehingga luas permukaan kristal akan semakin besar (Wu dan Tai, 2013). Andrez, dkk. (2011) melakukan sintesis  $\text{TiO}_2$  dengan membandingkan pelarut solvotermal (metanol, etanol, dan isopropanol)

dengan hasil  $S_{\text{BET}}$  pelarut secara berurutan sebesar 84, 95, dan 160  $\text{m}^2/\text{g}$  yang mengkonfirmasi bahwa pelarut alkohol dengan rantai cabang (isopropanol) dapat meningkatkan luas area permukaan dibandingkan pelarut alkohol dengan rantai linier selama proses sintesis  $\text{TiO}_2$ , sehingga hasil uji aktivitas fotokatalisis lebih tinggi.

Uji aktivitas fotokatalisis yang tinggi pada  $\text{TiO}_2$  juga dilaporkan (Wu dan Tai, 2013) menggunakan pelarut isopropanol. Aktivitas fotokatalisis isopropanol lebih besar dibandingkan t-butanol dan propanol (2-Pr > t-Bu > Pro) meskipun ukuran kristal menggunakan pelarut propanol lebih kecil dibandingkan isopropanol. Hal tersebut dikarenakan penggunaan isopropanol dapat membentuk *defect* (cacat) yang lebih banyak dibandingkan pelarut propanol (rantai linier) sehingga luas permukaan untuk absorpsi foton oleh  $\text{TiO}_2$  meningkat, dan kemungkinan terjadi pemisahan elektron ( $e^-$ ) dan *hole* ( $h^+$ ) dalam permukaan fotokatalis semakin besar.

Sintesis  $\text{TiO}_2$  dengan metode solvotermal juga dipengaruhi pH. Ukuran kristal  $\text{TiO}_2$  akan menurun sedikit demi sedikit seiring dengan menurunnya nilai pH. Hal ini mengindikasikan bahwa pH yang efektif digunakan dalam metode solvotermal untuk memperoleh hasil sintesis dengan ukuran kecil dan luas permukaan lebar adalah pH 1 yang ditunjukkan pada Tabel 2.1. Larutan asam yang diberikan merupakan zat aditif yang berfungsi sebagai agen pelindung atau *capping agent* (Lai, dkk., 2015) yang dapat mencegah terjadinya transformasi fasa anatase dalam metode sintesis solvotermal (Lalena, 2008).

**Tabel 2.1** Sifat fisik TiO<sub>2</sub> yang dipreparasi menggunakan metode solvotermal pada berbagai kondisi pH.

		BET (m <sup>2</sup> /g)	DSC		Fasa kristal	Ukuran kristal oleh BET (nm)	Ukuran kristal oleh XRD (nm)	Rata- rata ukuran kristal oleh DLS (nm)
			Panas dari physisorpt ion H <sub>2</sub> O (kcal/mol)	Panas dari chemisorp tion H <sub>2</sub> O (kcal/mol)				
300 rpm	pH 1	102,6	0,94	23.29	Anatas	14.99	6.67	86.09
	pH 3	96,46	0,15	19.77	Anatas	15.95	11.82	97.44
	pH 5	41,82	0,15	11.90	Anatas	36.79	20.91	120.8
500 rpm	pH 1	122,31	1,61	27.99	Anatas	12.58	5.82	75.40
	pH 3	99,46	1,06	21.12	Anatas	15.47	8.28	85.96
	pH 5	58,64	0,14	16.18	Anatas	26.24	10.67	99.93
800 rpm	pH 1	172,19	2,72	31.98	Anatas	8.93	4.48	71.08
	pH 3	111,01	1,28	27.64	Anatas	13.86	5.94	82.38
	pH 5	84,31	0,31	19.42	Anatas	18.25	10.98	87.93

Parameter termodinamika (waktu reaksi dan suhu) telah dilaporkan memiliki pengaruh yang signifikan dalam pertumbuhan kristal dan ukuran kristal (Stride dan Tuong, 2010). Suhu telah dilaporkan dapat memberikan pengaruh yang signifikan dalam sintesis TiO<sub>2</sub> tanpa dopan. Suhu dapat mengubah sifat pelarut yang sangat mendominasi homogenitas produk. Ketika suhu dinaikkan diatas titik didih pelarut didalam sistem tertutup (*hydrothermal autoclave reactor*) maka akan terjadi peningkatan fasa uap. Fasa uap pelarut tersebut dimanfaatkan sebagai pelarutan reaktan-reaktan dan agen nukleasi TiO<sub>2</sub> (Mustofa, 2014). Variasi suhu dapat menyebabkan jumlah fasa uap bervariasi sehingga menyebabkan perbedaan dalam kelarutan dari reaktan-reaktan dan nukleasi.

Collazo, dkk. 2011 melakukan variasi suhu (150 dan 200 °C) dan waktu reaksi (6 – 36 jam) dalam sintesis TiO<sub>2</sub> tanpa dopan menggunakan metode solvotermal diperoleh hasil bahwa semakin tingginya suhu dan waktu reaksi akan meningkatkan ukuran kristal dan menurunkan luas permukaan ( $S_{BET}$ ) (Tabel 2.2). Pada suhu tinggi dan atau waktu reaksi lama, pertumbuhan partikel (*Ostwald ripening*) akan lebih disukai. Hal ini menyebabkan besarnya ukuran partikel (Lin, dkk., 2000).

**Tabel 2.2** Luas permukaan BET, ukuran pori, dan ukuran kristal TiO<sub>2</sub> dipreparasi menggunakan metode solvotermal pada kondisi yang berbeda.

Suhu (°C)	Waktu reaksi (jam)	Ukuran kristal (nm)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Ukuran pori (nm)
150	6	8,9	169	6,3
	12	9,4	165	6,5
	24	10,1	101	7,8
	36	11,4	158	8,3
200	6	12,0	129	9,6
	12	13,7	113	11,3
	24	16,1	99	12,8
	36	17,2	86	13,6

Berdasarkan penjelasan diatas, diketahui bahwa suhu solvotermal dapat mempengaruhi ukuran kristal dan luas permukaan TiO<sub>2</sub> tanpa dopan. Oleh karena itu pengaruh suhu sangat penting untuk diteliti untuk TiO<sub>2</sub> terdoping logam vanadium. Pengaruh suhu solvotermal akan dipelajari terhadap perubahan karakter struktur, sifat optik yang meliputi serapan sinar UV-Vis dan energi celah pita, dan karakter morfologi serta kelimpahan unsur dari produk TiO<sub>2</sub> yang terdoping vanadium (III).

## 2.4 Pemanfaatan Fotokatalis dalam Perspektif Islam

Penggunaan fotokatalis dalam pengolahan limbah merupakan salah satu bentuk upaya yang dapat dilakukan untuk menghilangkan atau mendegradasi polutan cair yang berbahaya menjadi senyawa yang lebih ramah lingkungan. Dimana limbah tersebut merupakan dampak dari perbuatan manusia. Hal ini telah disinggung dalam Al-Qur'an surah Ar Rum ayat 41 menyebutkan bahwa kerusakan di darat dan di laut (pencemaran lingkungan) merupakan akibat dari perilaku manusia.

ظَهَرَ الْفَسَادُ فِي الْبَرِّ وَالْبَحْرِ بِمَا كَسَبَتْ أَيْدِي النَّاسِ لِيُذِيقَهُمْ بَعْضَ الَّذِي عَمِلُوا لَعَلَّهُمْ يَرْجِعُونَ ٤١

*Artinya: Telah nampak kerusakan di darat dan di laut disebabkan karena perbuatan tangan manusia, supaya Allah merasakan kepada mereka sebagian dari (akibat) perbuatan mereka, agar mereka kembali (ke jalan yang benar) (Qs. Ar-Rum (30): 41).*

Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian tentang fotokatalis untuk memaksimalkan degradasi limbah. Selain itu, agar manusia dapat menjalankan tugas dari Allah SWT untuk memperbaiki lingkungan bukan malah merusaknya. Hal ini telah difirmankan oleh Allah dalam surah Al-A'raf ayat 56 tentang larangan manusia untuk berbuat kerusakan di muka bumi.

وَلَا تُفْسِدُوا فِي الْأَرْضِ بَعْدَ إِصْلَاحِهَا وَادْعُوهُ حَوْفًا وَطَمَعًا إِنَّ رَحْمَتَ اللَّهِ قَرِيبٌ مِّنَ الْمُحْسِنِينَ ٥٦

*Artinya: “Dan janganlah kamu membuat kerusakan di muka bumi, sesudah (Allah) memperbaikinya dan berdoalah kepada-Nya dengan rasa takut (tidak akan diterima) dan harapan (akan dikabulkan). Sesungguhnya rahmat Allah amat dekat kepada orang-orang yang berbuat baik.” (Qs. Al-A'raf (7): 56).*

Tafsir Quraish Shihab (2007) menjelaskan bahwa ayat ini menghibau kita (manusia) agar tidak membuat kerusakan di muka bumi yang telah dibuat baik

dengan menebar kemaksiatan, kedzaliman, dan permusuhan. Seperti halnya aktivitas manusia yang menimbulkan pencemaran lingkungan. Selain itu, ayat ini juga menghimbau untuk selalu berdoa kepada Allah dengan rasa takut akan siksa-Nya dan berharap pahala-Nya. Karena kasih sayang Allah sangat dekat kepada setiap orang yang berbuat baik, dan pasti terlaksana. Tafsir jalalain (1990) menjelaskan bahwa Lafadz qarib berbentuk mudzakkar padahal menjadi khabar dari lafadz rahmah yang muannats, Hal ini dikarenakan lafadz rahmah dimudhafkan kepada lafadz Allah.



## BAB III

### METODOLOGI PENELITIAN

#### 3.1 Pelaksanaan Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Maret-November 2018 di laboratorium Kimia Anorganik Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Pengambilan data XRD dilakukan di Laboratorium Material dan Metalurgi Institut Teknologi Surabaya (ITS), pengambilan data UV DRS dilakukan di Laboratorium Afiliasi FMIPA Universitas Indonesia (UI), dan pengambilan data SEM-EDX dilakukan di Laboratorium SEM FMIPA Institut Teknologi Bandung (ITB).

#### 3.2 Alat dan Bahan

##### 3.2.1 Alat

Alat yang digunakan pada penelitian adalah erlenmeyer 250 mL, beaker glass 250 mL, pipet ukur 10 mL, pipet ukur 25 mL, pipet tetes, spatula, corong gelas, gelas arloji, botol semprot, pH universal, *magnetic stirrer*, kertas saring, aluminium foil, neraca analitik, *ultrasonic cleaner* (Branson Ultrasonics model B3510-MT), *hydrothermal autoclave reactor*, *X-Ray Diffraction* serbuk (XRD, Rigaku Co.Model DMax), Spektrofotometer UV-Vis *diffuse reflectance* (DRS), *Scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy* (SEM-EDX).

### 3.2.2 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah titanium (IV) isopropoksida (TTIP) (Sigma-Aldrich 97%), Vanadium (III) asetilasetonat  $V(acac)_3$  (Sigma-Aldrich  $\geq 99\%$ ), isopropanol p.a,  $CH_3COOH$  p.a, dan akuades.

### 3.3 Tahapan Penelitian

Tahapan-tahapan pada penelitian ini adalah:

5. Sintesis fotokatalis  $TiO_2$  terdoping 0,3% vanadium menggunakan metode solvotermal dengan variasi suhu 125, 150, 175, dan 200 °C.
6. Karakterisasi struktur menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), daerah serapan sinar serta *band gap* menggunakan *Diffuse Reflectance Spectrophotometer* (DRS), dan morfologi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) serta kelimpahan unsur dengan *Energy Dispersive X-Ray* (EDX).

### 3.4 Prosedur Kerja

#### 3.4.1 Sintesis $TiO_2$ Terdoping 0,3% Vanadium Variasi Suhu dengan Metode Solvotermal

##### 3.4.1.1 Sintesis $TiO_2$ Terdoping 0,3% Vanadium Suhu 125 °C dan 150 °C dengan Metode Solvotermal

Sintesis  $TiO_2$ -V dilakukan dengan metode solvotermal menggunakan titanium tetraisopropoksida (TTIP) sebagai prekursor  $TiO_2$  dan  $V(acac)_3$  sebagai dopan vanadium 0,3 %. Variasi suhu yang digunakan adalah 125 °C dengan dan tanpa kalsinasi. Sintesis fotokatalis dilakukan dengan cara menyiapkan *erlenmeyer* 250 mL. Kemudian dicampurkan 10 mL TTIP dan 25 mL isopropanol

menggunakan ultrasonik selama 20 menit untuk meningkatkan homogenitas larutan.

Selanjutnya menyiapkan *erlenmeyer* 250 mL untuk membuat dopan vanadium. Dicampurkan 0,0357 gr  $V(acac)_3$  dan 25 mL isopropanol menggunakan ultrasonik selama 20 menit. Kedua *erlenmeyer* yang berisi prekursor TTIP dan dopan vanadium 0,3% dicampurkan serta ditambahkan  $CH_3COOH$  sampai pH 1 dan disonikasi selama 2 menit. Selanjutnya, larutan tersebut disolvotermal pada suhu 125 °C dan 150 °C selama 2 jam. Hasil solvotermal dicuci dengan isopropanol sebanyak 2-3 kali. Kemudian dioven pada suhu 80 °C selama 1 jam. Sampel yang disolvotermal pada suhu 125 °C dilakukan kalsinasi pada suhu 400 °C selama 2 jam.

#### **3.4.1.2 Sintesis $TiO_2$ Terdoping 0,3% Vanadium Variasi Suhu 125, 150, 175, dan 200 °C dengan Metode Solvotermal**

Sintesis  $TiO_2$ -V dilakukan dengan metode solvotermal pada suhu 125, 150, 175, dan 200 °C. Sintesis fotokatalis dilakukan dengan cara menyiapkan *erlenmeyer* 250 mL. Kemudian dicampurkan 10 mL TTIP dan 25 mL isopropanol menggunakan ultrasonik selama 20 menit untuk meningkatkan homogenitas larutan.

Selanjutnya menyiapkan *erlenmeyer* 250 mL untuk membuat dopan vanadium. Dicampurkan 0,0357 gr  $V(acac)_3$  dan 25 mL isopropanol menggunakan ultrasonik selama 20 menit. Kedua *erlenmeyer* yang berisi prekursor TTIP dan dopan vanadium 0,3% dicampurkan serta ditambahkan  $CH_3COOH$  sampai pH 1 dan disonikasi selama 2 menit. Selanjutnya, larutan tersebut disolvotermal pada suhu 125, 150, 175, dan 200 °C selama 12 jam. Hasil solvotermal dicuci dengan isopropanol sebanyak 2-3 kali. Kemudian dioven pada suhu 100 °C selama 24 jam.

### **3.4.2 Karakterisasi Struktur, Daerah Serapan Sinar, *Band Gap*, Morfologi, dan Kelimpahan Unsur Permukaan Material TiO<sub>2</sub> Terdoping 0,3% Vanadium**

#### **3.4.2.1 Karakterisasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-V Menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)***

Karakterisasi XRD bertujuan untuk mengetahui karakter struktur kristal dan ukuran kristal karena pengaruh dopan. Karakterisasi dilakukan menggunakan monokromator sinar X CuK $\alpha$  (30 kV, 30 mA) dengan  $2\theta$  dari 20-80° (Nam dan Han, 2003). Mula-mula sampel dihaluskan hingga menjadi serbuk halus. Kemudian ditempatkan pada *sample holder* dan disinari dengan sinar-X.

#### **3.4.2.2 Karakterisasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-V Menggunakan *Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)***

Karakterisasi menggunakan DRS bertujuan untuk mengetahui serapan sinar dan energi celah pita dari material hasil sintesis. Sampel yang akan dikarakterisasi dalam bentuk serbuk halus ditempatkan pada *sample holder*. Kemudian diukur persentase reflektansinya pada rentang panjang gelombang 195 – 800 nm.

#### **3.4.2.3 Karakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope–Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)***

Karakterisasi menggunakan SEM-EDX bertujuan untuk mengetahui morfologi (permukaan) suatu material serta mengetahui kelimpahan unsur baik dari TiO<sub>2</sub> maupun dopan V. Karakterisasi menggunakan SEM dilakukan dengan menempatkan 50 mg sampel serbuk halus pada *sample holder*. Pengamatan dilakukan menggunakan perbesaran 3.000 – 20.000 kali hingga terlihat ukuran dan bentuk partikel dengan jelas.

### 3.5 Analisis Data

1. Struktur dan sistem kristal dapat diketahui dengan membandingkan difraktogram XRD dengan standart difraktogram TiO<sub>2</sub> anatas ICSD (*Inorganic crystal structure database*) (No. 9852) dan rutil (No. 23697). Berdasarkan lebar puncak difraktogram yang diperoleh dari hasil difraksi sinar X, maka ukuran kristal rata-rata TiO<sub>2</sub> hasil sintesis dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan *Debye-Scherrer* ditunjukkan pada persamaan 3.1.

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (3.1)$$

Dengan L= ukuran kristal,  $\beta$  = pelebaran garis saat intensitas maksimum (FWHM dalam radian), dan  $\theta$  = sudut puncak (dalam satuan derajat)

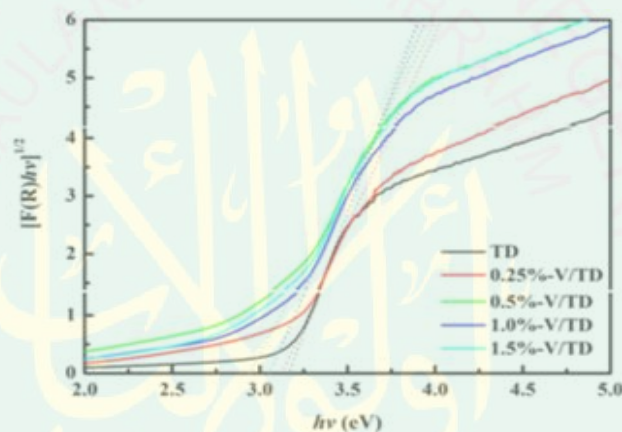
Data XRD akan *dir refinement* dengan program Rietica. Proses *refinement* dilakukan dengan metode *Le Bail* untuk mendapatkan data kristalografi dari material yang dihasilkan dengan menginput standart ICSD dengan nomor 9852 sebagai standar fasa anatas dan nomor 23697 sebagai standar fasa rutil.

2. Data yang diperoleh dari hasil karakterisasi menggunakan DRS berupa % reflektansi, % R diubah menjadi R dan dilakukan perhitungan nilai F(R) sesuai persamaan Kubelka Munk (3.2).

$$F(R'\infty) = \frac{(1-R'\infty)^2}{2R'\infty} = \frac{K}{s} \dots \dots \dots (3.2)$$

Dengan  $F(R'\infty)$  menyerupai fungsi Kubelka-Munk,  $K$  = koefisien absorbansi molar,  $s$  = koefisien *scattering*, dan  $R'\infty$  adalah nilai reflektan yang diukur terhadap standar BaSO<sub>4</sub>.

Energi celah pita diperoleh dengan membuat grafik hubungan antara energi foton  $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$  sebagai sumbu  $x$  dan  $(F(R'\infty).h\nu)^{1/2}$  sebagai sumbu  $y$ . Energi foton ( $h\nu$ ) dapat dihitung dari data panjang gelombang yang terukur, dimana  $E$  (eV) =  $hc/\lambda$ . Energi celah pita ditentukan dengan cara menarik garis linier yang melewati daerah kemiringan kurva tersebut. Energi celah pita adalah besarnya  $h\nu$  pada saat  $(F(R'\infty).h\nu)^{1/2} = 0$ . Hal ini ditunjukkan pada Gambar 3.1.



**Gambar 3.1** Grafik hubungan  $(F(R'\infty).h\nu)^{1/2}$  dengan  $h\nu$  (eV) (Wang, dkk., 2008)

3. Data yang diperoleh dari karakterisasi menggunakan SEM adalah mikrograf. Untuk menghitung diameter butir akan digunakan *software image-J*. Hasil morfologi yang homogen dengan distribusi partikel yang seragam menunjukkan hasil sintesis yang baik.

Hasil gambar SEM diidentifikasi dengan EDX yang digambarkan atau diplot berdasarkan kuantitas unsur di seluruh permukaan sampel. Hasil uji EDX dianalisis berdasarkan karakterisasi puncak sampel yang diperoleh.

Karakterisasi puncak yang muncul digambarkan berdasarkan intensitas dan kuantitas dari setiap unsur-unsur pada sampel. Perbandingan kuantitas unsur yang terkandung pada sampel digunakan untuk melihat seberapa besar perbandingan kuantitas diantara  $\text{TiO}_2$  dan dopan vanadium.



## BAB IV

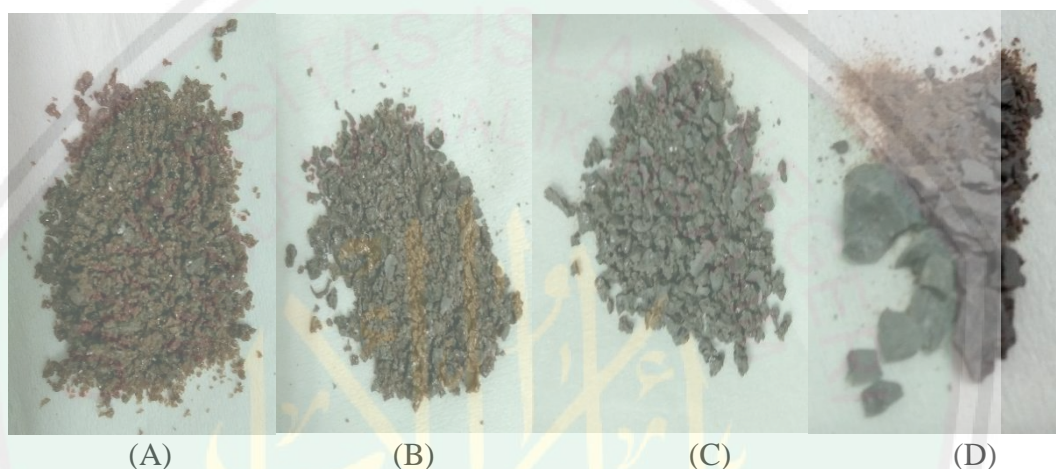
### PEMBAHASAN

#### 4.1 Sintesis TiO<sub>2</sub> Terdoping 0,3% Vanadium Menggunakan Metode Solvotermal

Sintesis TiO<sub>2</sub> terdoping 0,3% Vanadium dilakukan dengan metode solvotermal menggunakan prekursor TTIP, dopan V(acac)<sub>3</sub>, dan pelarut isopropanol. Penambahan dopan vanadium kedalam TiO<sub>2</sub> difungsikan untuk menurunkan energi *band gap* sehingga dapat meningkatkan fotokatalisis di daerah sinar tampak (Zaleska, 2008). Peranan isopropanol sangat penting dikarenakan selain sebagai pelarut, isopropanol juga berperan dalam nukleasi dan pertumbuhan kristal. Pelarut dapat mengontrol konsentrasi unsur kimia dalam larutan sehingga dapat mempengaruhi laju kinetik reaksi, selain itu dapat menginduksi struktur yang spesifik (Demazeau, 2010). Oleh karena itu, penggunaan pelarut isopropanol dengan kekuatan nukleofilitas lebih rendah dibandingkan air (Fessenden J dan Fessenden R., 1986) difungsikan agar laju reaksi terjadi secara perlahan yang secara tidak langsung dapat membentuk material yang stabil secara termodinamika (Bai, dkk., 2009) dan struktur kristal isotropik (Melcarne, dkk., 2010).

Penambahan asam juga sangat berperan dalam penstabilan reaksi dengan *capping agent* sehingga transformasi fasa anatas dapat dicegah. Hal ini dikarenakan pembentukan struktur jembatan asetat yang mempromosikan terbentuknya rantai polimer dengan cross link (Nolan, 2009). Selain itu penambahan asam dapat menginduksi pembentukan struktur yang stabil (Qian, dkk., 2008), mengontrol ukuran dan morfologi material (Yu, dkk., 2008).

Berdasarkan kenampakan hasil sintesis, diperoleh sampel berupa gel. Setelah dipanaskan untuk menguapkan isopropanol yang merupakan pelarutnya, struktur gel berubah menjadi serbuk. Variasi suhu berpengaruh terhadap kenampakan fisik hasil sintesis material  $\text{TiO}_2$ -0,3% V dengan melihat bentuk, warna, bau, dan randemen material tersebut (Gambar 4.1).



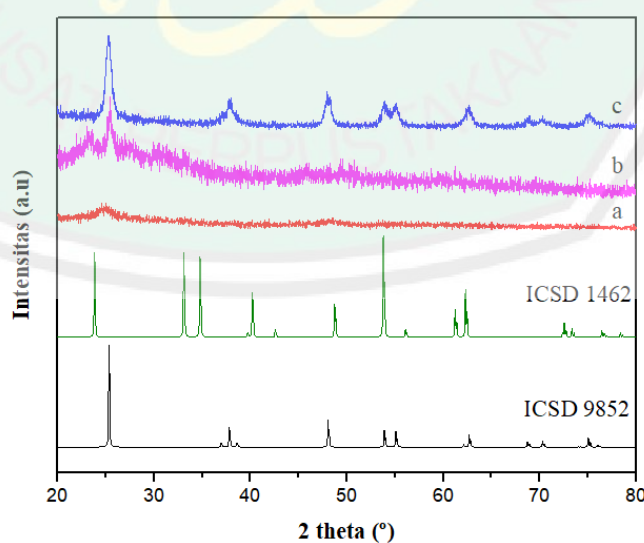
**Gambar 4.1** Hasil Sintesis  $\text{TiO}_2$ -0,3% Vanadium pada variasi suhu A. 125 °C, B. 150 °C, C. 175 °C, dan D. 200 °C

Berdasarkan Gambar 4.1 dapat diketahui bahwa semakin tinggi suhu solvotermal yang diberikan bentuk dan ukuran suatu material akan semakin besar, warna semakin cerah, dan baunya semakin hilang (tidak berbau), serta persentase randemen yang semakin menurun secara berurutan sebesar 71,42%, 63,70%, 59,74%, dan 48,17% (perhitungan di Lampiran 8). Perubahan warna yang teramati dimungkinkan karena kandungan karbon yang semakin berkurang pada suhu solvotermal yang semakin tinggi, seperti yang diuraikan pada data EDX Sub bab 4.4.

Selanjutnya hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan beberapa instrumen diantaranya *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui fasa dan struktur material, *Diffuse Reflectance Spectrofotometer* (DRS) untuk mengetahui sifat optik yaitu energi celah pita ( $E_g$ ) dan panjang serapan sinar serta *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) yang digunakan untuk mengetahui morfologi dan kelimpahan unsur.

#### 4.2 Analisis Karakteristik Struktur $\text{TiO}_2$ -0.3% Vanadium Menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD)

Karakterisasi  $\text{TiO}_2$ -0.3% V dengan variasi suhu solvotermal menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui karakteristik struktur dari hasil sintesis yang telah dilakukan. Hasil karakterisasi difraksi sinar-X bubuk  $\text{TiO}_2$ -0.3% V pada suhu 125 °C dan 150 °C dengan dan tanpa kalsinasi ditampilkan pada Gambar 4.2 (Prosedur 3.4.1).

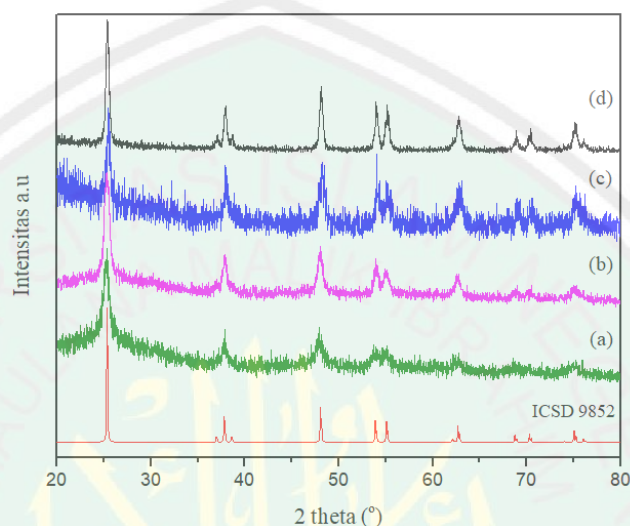


**Gambar 4.2** Hasil karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X bubuk (XRD) pada fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -0.3% V suhu a. 125 °C tanpa kalsinasi b. 150 °C tanpa kalsinasi c. 125 °C dengan kalsinasi 400 °C

Berdasarkan hasil karakterisasi pada Gambar 4.2 dapat diketahui bahwa hasil sintesis (a) menunjukkan belum terbentuknya fasa anatas (standar ICSD No. 9852). Hal ini ditunjukkan dengan bentuk *peak* yang amorf. Selain itu, hasil sintesis (b) terdapat *peak* amorf dengan 2 puncak yang terlihat. Puncak pertama menunjukkan puncak khas TiO<sub>2</sub> anatas yaitu pada nilai  $2\theta$  sekitar 25,4118° yang memiliki intensitas paling tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa fasa anatas telah terbentuk. Sedangkan puncak kedua dengan  $2\theta$  sekitar 23,3484° menunjukkan terbentuknya struktur Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berdasarkan standar ICSD No. 1462. Sedangkan hasil sintesis (c) menunjukkan fasa anatas yang ditunjukkan dengan terbentuknya puncak-puncak pada intensitas tertinggi yang terletak pada  $2\theta = 25,1989^\circ$ ;  $37,9552^\circ$  dan  $48,2492^\circ$ . *Peak* amorf yang dihasilkan pada Gambar 4.2.a dan b kemungkinan dikarenakan lama waktu sintesis (2 jam) dan waktu pengeringan yang singkat (1 jam) menyebabkan energi yang diperlukan untuk membentuk TiO<sub>2</sub> fasa anatas belum terpenuhi sehingga perlu penambahan waktu sintesis dan pengeringan agar tercapai keadaan optimum sintesis (energi terpenuhi).

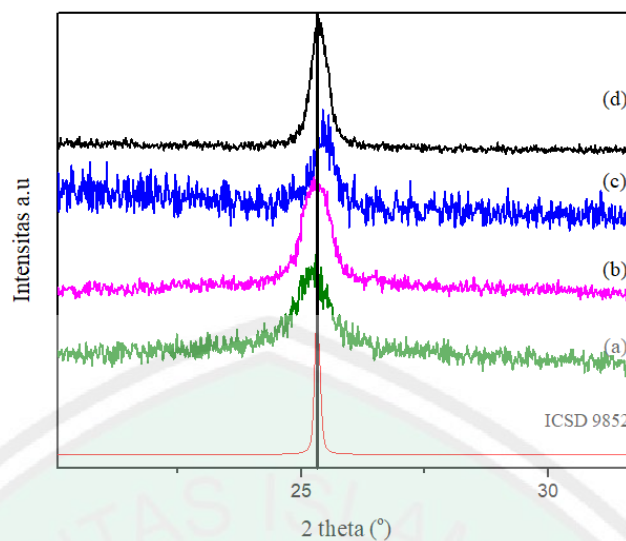
Percobaan selanjutnya dilakukan sintesis TiO<sub>2</sub>-0,3% V pada variasi suhu solvotermal 125, 150, 175, dan 200 °C dengan menambahkan lama waktu sintesis (12 jam) dan waktu pengeringan (24 jam) (Prosedur 3.4.2). Hasil karakterisasi Difraksi sinar-X bubuk TiO<sub>2</sub>-0,3% V suhu 125, 150, 175, dan 200 °C ditampilkan pada Gambar 4.3. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa hasil sintesis menunjukkan fasa anatas (standar ICSD No. 9852). Hal ini ditunjukkan dengan puncak-puncak pada intensitas tertinggi yang terletak pada  $2\theta = 25.3760^\circ$ ;  $37.9950^\circ$ ; dan  $48.1551^\circ$ . Selain itu, tidak terdeteksinya fasa pengotor lain seperti Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atau puncak dari vanadium pada difraktogram yang mengindikasikan bahwa

vanadium telah terdoping ke dalam kisi kristal  $\text{TiO}_2$  tanpa mengubah struktur anatase (Wu dan Chen, 2004) dengan menggantikan posisi  $\text{Ti}^{4+}$  karena perbedaan ukuran  $\text{V}^{3+}$  dan  $\text{Ti}^{4+}$  masih memenuhi syarat untuk terjadinya substitusi kation.



**Gambar 4.3** Hasil karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X bubuk (XRD) pada fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -0.3% V suhu (a) 125 °C (b) 150 °C (c) 175 °C, dan (d) 200 °C

Berdasarkan difraktogram (Gambar 4.3) juga dapat dilihat bahwa kristalinitas dari material mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya suhu sintesis. Hal tersebut menunjukkan adanya pengaruh suhu solvothermal terhadap tingkat kristalinitas material  $\text{TiO}_2$ -0,3% V anatase (Khaksar, dkk., 2016). Pendopongan logam vanadium kedalam kisi  $\text{TiO}_2$  diketahui tidak memberikan pergeseran terhadap difraktogram XRD pada suhu 125, 150, dan 200 °C. Hal ini berbeda dengan  $\text{TiO}_2$ -0,3% V pada suhu 175 °C yang terjadi sedikit pergeseran pada  $2\theta$  lebih besar. Hasil perbesaran pada sudut  $2\theta = 25^\circ$  ditampilkan pada Gambar 4.4.



**Gambar 4.4** Hasil perbesaran difraktogram XRD pada sudut  $2\theta = 25^\circ$  fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-}0,3\% \text{ V}$  (a)  $125^\circ\text{C}$  (b)  $150^\circ\text{C}$  (c)  $175^\circ\text{C}$  (d)  $200^\circ\text{C}$

Pemberian suhu sintesis yang bervariasi diidentifikasi juga menyebabkan perbedaan *crystallite size* atau ukuran kristal. Ukuran kristal  $\text{TiO}_2\text{-}0,3\% \text{ V}$  hasil sintesis dapat diperoleh dari perhitungan menggunakan persamaan *Debye-Scherrer* yang ditampilkan dalam Tabel 4.1.

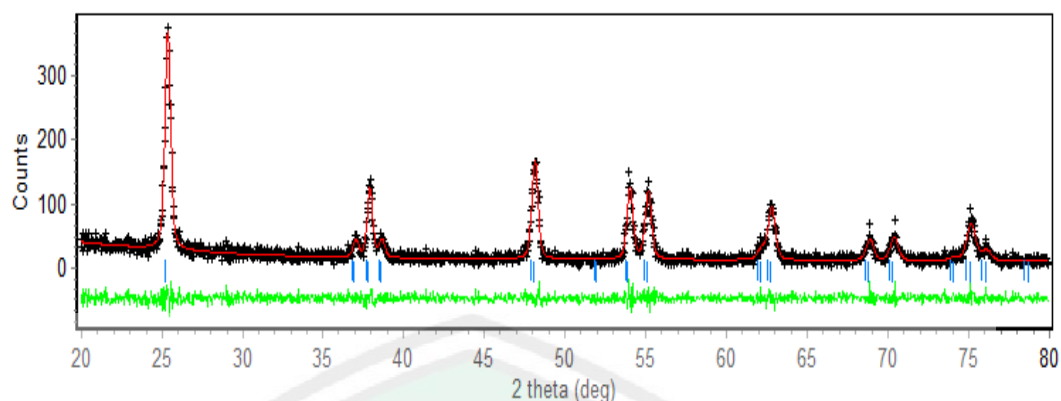
**Tabel 4.1** Ukuran kristal  $\text{TiO}_2\text{-}0,3\% \text{ V}$  variasi suhu

Material	Crystallite Size (nm)	$2\theta$ ( $^\circ$ )
Standart $\text{TiO}_2$ anatase	-	25,322
$\text{TiO}_2\text{-}0,3\% \text{ V}$ $125^\circ\text{C}$	12,17	25,2588
$\text{TiO}_2\text{-}0,3\% \text{ V}$ $150^\circ\text{C}$	48,67	25,2783
$\text{TiO}_2\text{-}0,3\% \text{ V}$ $175^\circ\text{C}$	30,45	25,5117
$\text{TiO}_2\text{-}0,3\% \text{ V}$ $200^\circ\text{C}$	60,89	25,3760

Berdasarkan Tabel 4.1 menunjukkan bahwa ukuran kristal  $\text{TiO}_2\text{-}0,3\% \text{ V}$  dengan variasi suhu terjadi perubahan yang signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa adanya pemberian suhu solvotermal yang berbeda dapat mempengaruhi ukuran kristal  $\text{TiO}_2$  anatase. Collazo, 2011 telah melaporkan bahwa besarnya ukuran kristal

seiring dengan meningkatnya suhu solvotermal yang diberikan. Hal ini tidak sesuai dengan  $\text{TiO}_2\text{-0,3\% V}$  pada suhu  $175\text{ }^\circ\text{C}$  yang memiliki ukuran kristal lebih kecil dibandingkan dengan  $\text{TiO}_2\text{-0,3\% V}$  suhu  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Hal ini juga dapat dilihat dari data  $2\theta$  ( $^\circ$ ) yang menunjukkan bahwa material  $\text{TiO}_2\text{-0,3\% V}$  pada suhu  $175\text{ }^\circ\text{C}$  mengalami pergeseran ke  $2\theta$  ( $^\circ$ ) yang lebih besar ( $25,5117^\circ$ ) dibandingkan  $2\theta$  ( $^\circ$ ) standart  $\text{TiO}_2$  No. 9852 ( $25,322^\circ$ ). Hal ini dimungkinkan karena adanya cacat kristal. Salah satu faktor yang dapat menyebabkan terjadinya cacat kristal adalah penambahan impuritas (dopan) (Arshad, dkk., 2013). Sedangkan kemampuan dopan dalam menginkorporasi kation *host* dipengaruhi oleh suhu (Borland, dkk., 1986). Hal ini menunjukkan bahwa pemberian suhu solvotermal akan memberikan cacat yang berbeda pula.

Analisis lebih lanjut mengenai hasil difraktogram XRD, dilakukan *refinement* untuk mengetahui parameter sel satuan dari struktur  $\text{TiO}_2\text{-0,3\% V}$  dengan variasi suhu solvotermal  $125, 150, 175,$  dan  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . *Refinement* dilakukan dengan metode *Le Bail* menggunakan program *Rietica* menghasilkan derajat kesesuaian yang tinggi antara data observasi dan perhitungan. Nilai parameter  $R_p$  (%) dan  $R_{wp}$  (%) yang diterima dalam proses *refinement* adalah kurang dari 20% (Timuda, 2010).



**Gambar 4.5** Hasil *refinement* terhadap difraktogram TiO<sub>2</sub>-0,3% V pada 200 °C

**Tabel 4.2** Parameter sel dari TiO<sub>2</sub>-0,3% V pada suhu solvotermal 125, 150, 175, dan 200 °C

Parameter	Data Kristalografi			
	TiO <sub>2</sub> -0,3% V 125 °C	TiO <sub>2</sub> -0,3% V 150 °C	TiO <sub>2</sub> -0,3% V 175 °C	TiO <sub>2</sub> -0,3% V 200 °C
Grup ruang	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>
Kisi kristal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Unit asimetri (Z)	4	4	4	4
<i>a</i> (Å)	3,809(3)	3,784(0)	3,789(4)	3,785(1)
<i>c</i> (Å)	9,52(3)	9,515(0)	9,504(7)	9,512(3)
$\alpha, \beta, \gamma$	90,00°	90,00°	90,00°	90,00°
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	138,1(4)	136,251(0)	136,5(2)	136,31(9)
<i>R<sub>p</sub></i> (%)	15,83	15,20	20,03	15,04
<i>R<sub>wp</sub></i> (%)	17,91	12,53	20,49	11,31
<i>GoF</i> ( $\chi^2$ )	0,102	0,076	0,015	0,024
h k l	0 1 1	0 1 1	0 1 1	0 1 1

Hasil *refine* dengan metode Le Bail terhadap data difraksi sinar-X untuk TiO<sub>2</sub>-0,3% V dengan variasi suhu solvotermal 125, 150, 175, dan 200 °C menunjukkan kecocokan antara data hasil difraksi sinar-X (titik hitam) dengan kalkulasi (garis merah) dimana titik-titik difraksi terjangkau oleh garis kalkulasi (Gambar 4.6). *Input* parameter yang digunakan adalah standar ICSD TiO<sub>2</sub> anatas (No. 9842) yang memiliki grup ruang *I4<sub>1</sub>/amd* dan kisi kristal tetragonal dengan parameter sel  $a = b = 3.7842$  (Å),  $c = 9.5146$  (Å) dan,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  dengan bidang

hkl (011) yang merupakan khas sudut fasa anatas  $2\theta = 25,34^\circ$  (Pataya, dkk., 2016). Parameter sel senyawa  $\text{TiO}_2\text{-}0,3\% \text{ V}$  hasil proses *refinement* pada variasi suhu solvotermal 125, 150, 175, dan 200 °C yang telah ditampilkan pada Tabel 4.2.

Berdasarkan hasil data *refinement* menggunakan program *rietica* dapat diketahui bahwa  $\text{TiO}_2$  yang terdoping 0,3% vanadium dan variasi suhu solvotermal tidak mengubah grup ruang dari  $\text{TiO}_2$  yaitu  $I4_1/amd$  dan kisi kristal tetragonal dengan satuan asimetrik (Z) 4. Sedangkan parameter kisi  $\text{TiO}_2\text{-}0,3\% \text{ V}$  dengan variasi suhu mengalami pergeseran yang dikarenakan adanya cacat yang terjadi di dalam material  $\text{TiO}_2$ .

Perubahan parameter kisi dimungkinkan karena adanya perbedaan valensi dopan yang masuk kedalam kation *host*  $\text{Ti}^{4+}$ , dimana perbedaan valensi dopan dapat dipengaruhi oleh suhu yang diberikan (suhu solvotermal). Vanadium merupakan ion dengan sifat multivalensi, perbedaan valensi akan memberikan perbedaan jari-jari ionik antara kation *host*  $\text{Ti}^{4+}$  dan dopan  $\text{V}^{3+/4+/5+}$  sehingga mempengaruhi parameter kisi (Aini, dkk., 2017).

Ren (2015) telah melakukan sintesis  $\text{TiO}_2$  terdoping  $\text{V}^{5+}$  menggunakan metode hidrotermal suhu 120 °C dengan kalsinasi suhu 400 °C menunjukkan terbentuknya valensi  $\text{V}^{5+}$  (516,4 – 517,4 eV) dan  $\text{V}^{4+}$  (515,4 – 515,7 eV) yang mengindikasikan terjadinya reduksi valensi dari  $\text{V}^{5+}$  ke  $\text{V}^{4+}$ . Sintesis  $\text{TiO}_2$  dengan penambahan dopan  $\text{V}^{3+}$  juga dilakukan Ramacharyulu (2014) dengan menggunakan metode hidrotermal suhu 80 °C dengan hasil XPS menunjukkan terbentuknya dua valensi yaitu  $\text{V}^{4+}$  (517,5 eV) dan  $\text{V}^{5+}$  (519,5 eV). Hal tersebut menunjukkan terjadinya oksidasi valensi dari  $\text{V}^{3+}$  ke  $\text{V}^{4+}$  dan  $\text{V}^{5+}$ . Li (2009) juga melaporkan bahwa pada sintesis  $\text{TiO}_2\text{-V}^{4+}$  dan  $\text{TiO}_2\text{-V}^{5+}$  menggunakan metode

hidrotermal pada suhu 200 °C memperoleh hasil data XPS menunjukkan terdapat dua valensi ( $V^{4+}$  dan  $V^{5+}$ ) yang terinkorporasi kedalam kisi  $TiO_2$ . Hal tersebut mengindikasikan bahwa terjadinya reduksi dan oksidasi valensi dapat dipengaruhi oleh suhu.

Jari-jari kation *host*  $Ti^{4+}$  (0,74 Å), dan dopan  $V^{3+}$  (0,78 Å),  $V^{4+}$  (0,72 Å),  $V^{5+}$  (0,68 Å) memberikan persentase perbedaan jari-jari  $Ti^{4+}$  dan  $V^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  dan  $V^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  dan  $V^{5+}$  secara berurutan adalah 5,4%, 2,7%, dan 8,1%. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi valensi, jari-jari ionik semakin kecil dibandingkan  $Ti^{4+}$ , yang akan memberikan efek penyusutan pada volume kristal (Khatun, dkk., 2016). Substitusi  $Ti^{4+}$  oleh  $V^{3+}$  akan meningkatkan unit sel dan volume kristal. Sedangkan penurunan unit sel dan volume kristal mengindikasikan bahwa vanadium yang masuk kedalam kation *host*  $Ti^{4+}$  dimungkinkan memiliki valensi yang lebih tinggi ( $V^{4+}$  atau  $V^{5+}$ ). Berdasarkan hasil XPS (Liu, dkk., 2011) diperoleh bahwa  $TiO_2$  yang terdoping vanadium dapat membentuk pita energi impuritas  $V^{4+}/V^{5+}$  pada 2,1 eV, dimana pita energi tersebut lebih rendah dari pita konduksi  $TiO_2$ . Pembentukan pita energi impuritas  $V^{5+}$  lebih stabil dibandingkan  $V^{4+}$ . Hal tersebut juga dilaporkan (Wang, 2017) bahwa sintesis  $TiO_2$  terdoping vanadium hasil XPS menunjukkan terdapat dua *state* yang terdeteksi yaitu  $V^{4+}$  dan  $V^{5+}$  yang menunjukkan adanya pembentukan  $VO_2$  dan  $V_2O_5$  dalam kisi kristal  $TiO_2$ .

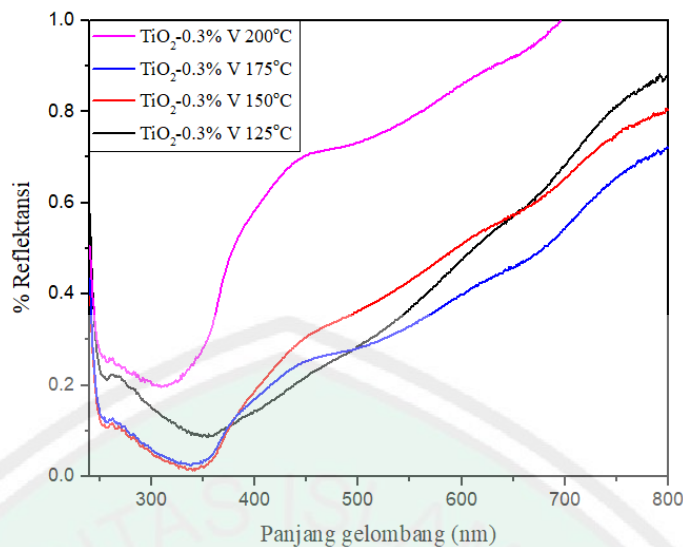
Hal ini menunjukkan bahwa pemberian suhu kondisi sintesis yang berbeda, akan memberikan parameter sel yang berbeda pula. Ditunjukkan dengan tidak adanya perubahan pada nilai parameter kristal *a* tetapi terjadi perubahan pada nilai parameter kristal *c* yang mengubah *unique axes* dari unit sel tetragonal, maka pada suhu tinggi tertentu akan mengubah nilai *c* semakin rendah (Li, W dan Ni, C, 2004).

Hal ini menunjukkan bahwa suhu merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi perubahan parameter kisi kristal.

Hasil karakterisasi menggunakan instrument XRD pada material  $\text{TiO}_2\text{-0,3\% V}$  variasi suhu solvothermal 125, 150, 175, dan 200 °C menunjukkan terbentuknya struktur anatas dengan intensitas tertinggi pada suhu 200 °C.  $\text{TiO}_2\text{-0,3\% V}$  pada suhu 125 °C memiliki ukuran kristal terkecil (12,17 nm) dibandingkan pada suhu 150, 175, dan 200 °C. Hal ini didukung oleh nilai  $R_p$  dan  $R_{wp}$  <20% yang mengindikasikan bahwa derajat kecocokan difraktogram hasil sintesis dengan hasil kalkulasi menggunakan standar anatas ICSD No. 9852 yang tinggi.

#### **4.3 Analisis Karakteristik Serapan Sinar Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-0.3\% Vanadium}$ Menggunakan *Diffuse Reflectance Spectrophotometer* (DRS)**

Karakterisasi menggunakan UV-Vis DRS bertujuan untuk mengetahui serapan sinar dan energi *band gap* (energi celah pita) dari hasil sintesis. Serapan sinar dan energi *band gap* merupakan parameter yang berperan penting dalam kinerja semikonduktor untuk mengalirkan elektron dan *hole* (Lestari, dkk., 2012). Hasil karakterisasi UV-Vis DRS  $\text{TiO}_2\text{-0,3\% V}$  dengan variasi suhu solvothermal 125, 150, 175, dan 200 °C ditampilkan pada Gambar 4.6.

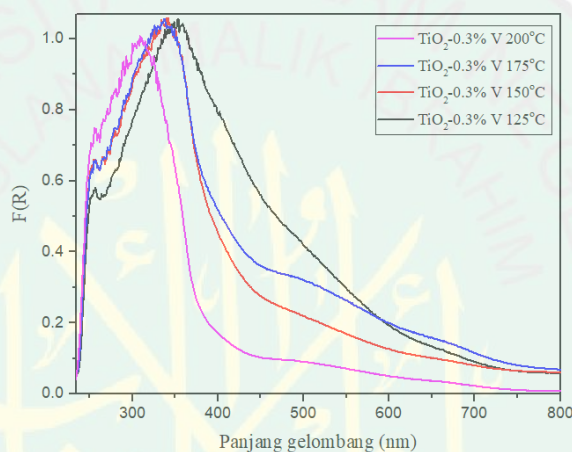


**Gambar 4.6** Hasil spektra UV-Vis DRS anantara % reflektansi dengan panjang gelombang dari sampel TiO<sub>2</sub>-0,3% V pada variasi suhu 125, 150, 175, dan 200 °C

Berdasarkan hasil spektra pada Gambar 4.6 dapat diketahui bahwa pada daerah UV tidak terjadi perubahan yang signifikan antara fotokatalis TiO<sub>2</sub>-0,3% V pada variasi suhu 125, 150, 175, dan 200 °C. Sedangkan pada daerah sinar tampak (350 – 700 nm) terlihat perbedaan yang signifikan, dimana pada suhu solvotermal 200 °C terjadi kenaikan % R yang sangat tinggi dibandingkan suhu dibawahnya (125, 150, dan 175 °C). Pada suhu 125 dan 150 °C terjadi overlapping, sedangkan suhu 175 °C mengalami penurunan % R.

Berdasarkan pembahasan diatas diperoleh informasi bahwa pemberian suhu solvotermal yang berbeda (125, 150, 175, dan 200 °C) akan memberikan nilai % reflektansi yang berbeda pula. Dimana perbedaan nilai reflektansi menunjukkan reflektivitas fotokatalis. Hasil spektra menunjukkan bahwa fotokatalis dengan suhu solvotermal 125 °C memiliki reflektivitas yang rendah walaupun terjadi overlapping, sehingga lebih efektif meningkatkan potensi penyerapan sinar tampak yang lebih besar untuk proses fotokatalisis.

Analisis selanjutnya dilakukan pendekatan pada teori Kubelka-munk untuk mempelajari sifat serapan sampel padat. Koefisien absorpsi optik diturunkan hubungannya secara matematis dengan persamaan  $F(R) = (1-R)^2/2R$  yang sebanding dengan nilai koefisien absorpsi per *scattering* ( $k/s$ ). Nilai  $F(R)$  merupakan faktor Kubelka-munk. Hubungan antara faktor Kubelka-Munk dengan panjang gelombang ditampilkan pada Gambar 4.7.

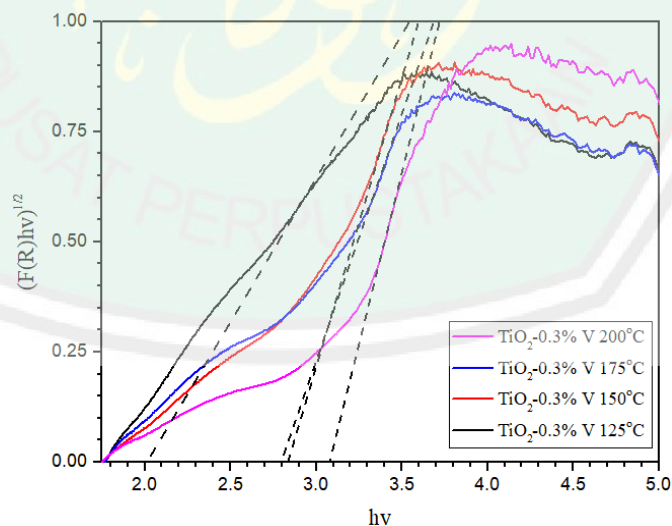


**Gambar 4.7** Hubungan antara faktor Kubelka-munk dengan panjang gelombang dari sampel TiO<sub>2</sub>-0,3% V pada variasi suhu 125, 150, 175, dan 200 °C

Berdasarkan Gambar 4.7 dapat diketahui bahwa faktor Kubelka-Munk yang menunjukkan koefisien absorpsi optik tertinggi diperoleh oleh fotokatalis TiO<sub>2</sub>-0,3% V suhu 200 °C pada daerah serapan sinar UV. Sedangkan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-0,3% V pada berbagai variasi suhu solvotermal pada daerah sinar tampak (380 – 800 nm) terdapat perubahan yang signifikan, ditunjukkan dengan tidak adanya overlapping antara grafik suhu yang satu dengan yang lainnya, terutama pada suhu solvotermal 125 dan 150 °C. Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-0,3% V dari suhu 200, 175, 150 ke 125 °C pada daerah sinar tampak (370 – 700 nm) terjadi peningkatan koefisien

absorpsi, dimana tingginya nilai koefisien menunjukkan bahwa semakin efektif meningkatkan absorpsi sinar pada daerah sinar tampak (380 – 800 nm). Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu 125 °C merupakan suhu yang paling efektif untuk meningkatkan absorpsi sinar pada daerah sinar tampak (380 – 800 nm).

Selain itu, TiO<sub>2</sub>-0,3% V dari suhu 125, 150, 175 ke 200 °C memberikan rentang panjang serapan daerah sinar tampak yang lebih panjang. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh dopan 0,3% vanadium dan suhu solvotermal memberikan perubahan nilai absorpsi dan rentang panjang gelombang yang signifikan pada material TiO<sub>2</sub>. Pengaruh penambahan dopan 0,3% vanadium dan variasi suhu solvotermal terhadap energi celah pita ditampilkan pada analisis data UV-Vis DRS dari material TiO<sub>2</sub>-0,3% V dengan variasi suhu solvotermal pada Gambar 4.8, serta penentuan energi celah pita dan serapan panjang gelombang dirangkum dalam Tabel 4.3.



**Gambar 4.8** Hasil penentuan *band gap energy* dengan memplotkan faktor Kubelka-munk dengan energi ( $h\nu$ ) pada fotokatalis TiO<sub>2</sub>-0,3% V. Garis *slope* menunjukkan nilai *band gap* dari fotokatalis.

**Tabel 4.3** Daerah energi celah pita dan serapan sinar material TiO<sub>2</sub>-0,3% Vanadium

No.	Material	Energi celah pita (ev)	Panjang gelombang (nm)
1.	TiO <sub>2</sub> -0,3% V 125°C	2,01	617
2.	TiO <sub>2</sub> -0,3% V 150°C	2,83	438
3.	TiO <sub>2</sub> -0,3% V 175°C	2,79	445
4.	TiO <sub>2</sub> -0,3% V 200°C	3,09	402

Berdasarkan Tabel 4.3 dapat diperoleh informasi bahwa terjadi penurunan energi *band gap* pada TiO<sub>2</sub> terdoping vanadium dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub> anatas tanpa doping (3,2 eV) (Thuy, dkk., 2012). Penurunan ini disebabkan terbentuknya tingkat energi baru oleh dopan vanadium sehingga jarak antara pita konduksi dan pita valensi berkurang dan menurunkan energi *band gap* dari material TiO<sub>2</sub>. Perbedaan energi *band gap* akan berpengaruh terhadap energi foton atau cahaya yang diperlukan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi (Gunlazuardi, 2001). Penurunan nilai energi *band gap* yang tidak linier disebabkan karena kondisi sintesis yang berbeda yaitu adanya variasi suhu solvotermal sehingga terjadi perbedaan valensi vanadium yang tersubstitusi kedalam kisi kristal TiO<sub>2</sub>. Hal ini karena dopan vanadium memiliki sifat multivalensi.

Sifat multivalensi dimungkinkan akan memberikan efek reduksi ataupun oksidasi pada valensi dopan yang diberikan (Liu, dkk., 2011). Tetapi tidak secara keseluruhan valensi dopan yang diberikan akan direduksi atau dioksidasi, sehingga kemungkinan terdapat dua valensi yang berbeda didalam kisi kristal TiO<sub>2</sub> (V<sup>3+</sup>/V<sup>4+</sup>).

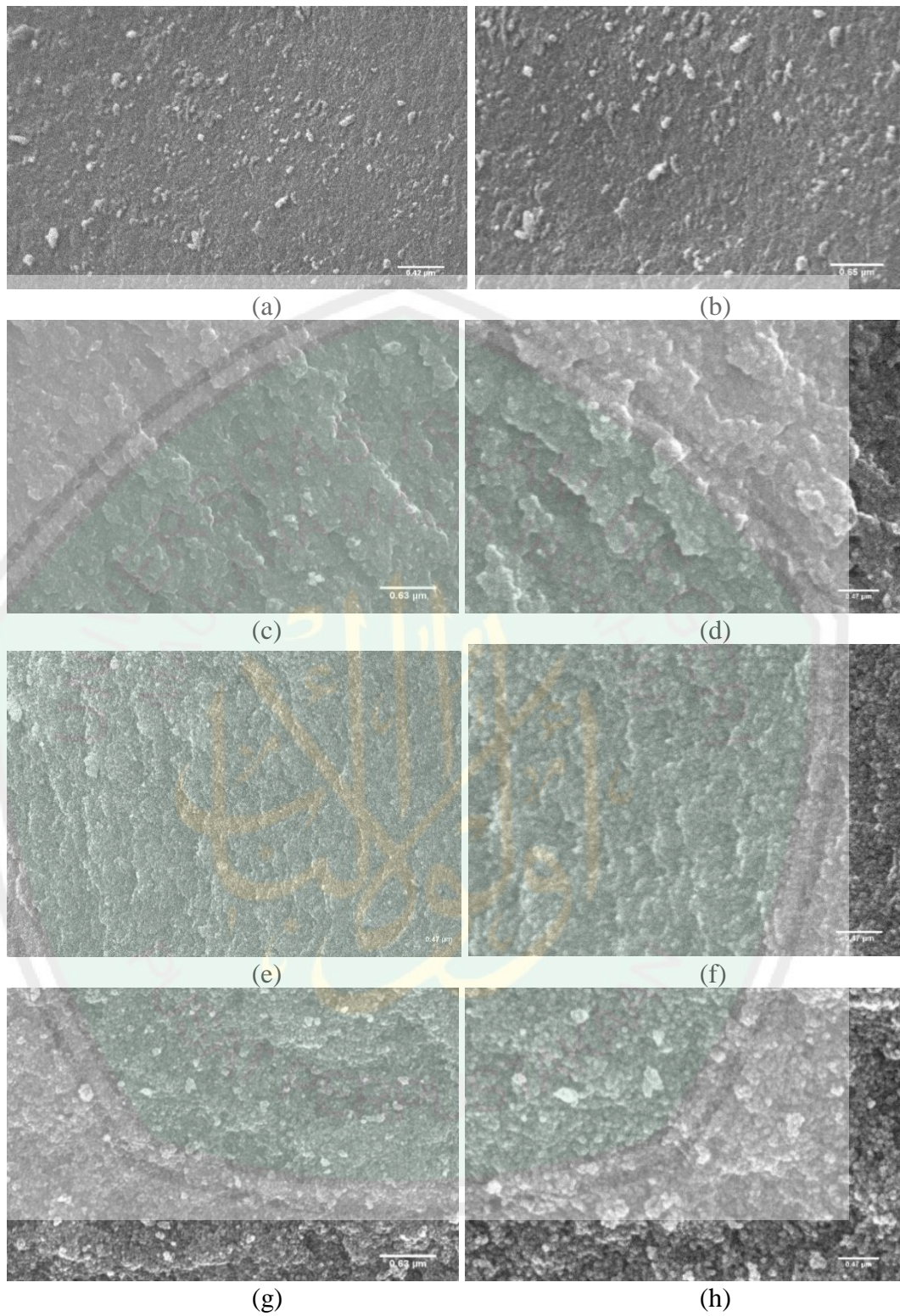
Hasil karakterisasi menggunakan instrument DRS pada material TiO<sub>2</sub>-0,3% V variasi suhu solvotermal 125, 150, 175, dan 200 °C menunjukkan nilai energi *band gap* terendah diperoleh material TiO<sub>2</sub>-0,3% V pada suhu 125 °C dengan nilai

sebesar 2,01 eV. Rentang panjang gelombang paling panjang ditunjukkan oleh material TiO<sub>2</sub>-0,3% V pada suhu 200 °C.

#### **4.4 Analisis Morfologi dan Kelimpahan Unsur TiO<sub>2</sub>-0.3% Vanadium Menggunakan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX)**

Karakterisasi selanjutnya dilakukan analisis menggunakan SEM. Analisis ini bertujuan untuk mengetahui karakter morfologi, distribusi pertumbuhan partikel, dan ukuran partikel TiO<sub>2</sub>-0,3% V. Hasil SEM TiO<sub>2</sub>-0,3% V disajikan pada Lampiran 6 untuk data asli dan Gambar 4.9 untuk hasil pengolahan dengan *software* Image-j.

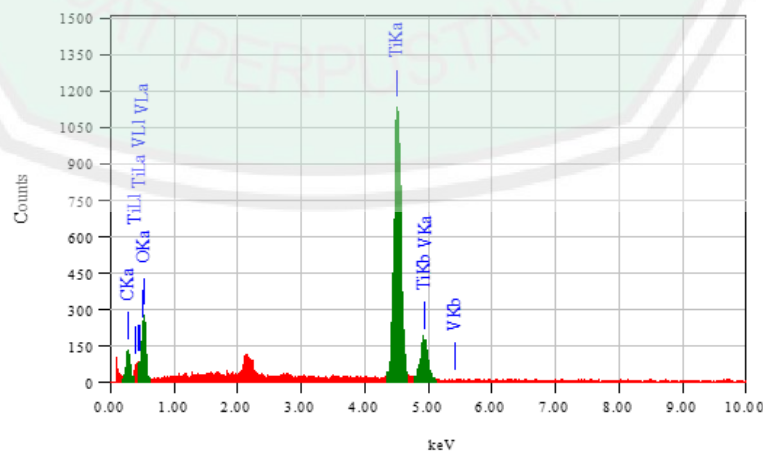
Berdasarkan Gambar 4.9 yang diperoleh melalui pengolahan menggunakan *software* Image-J dapat dilihat bahwa dari keempat variasi suhu solvothermal memiliki bentuk morfologi sferik. Hal ini sesuai dengan percobaan yang telah dilakukan Liu (2010) bahwa material TiO<sub>2</sub>-V yang telah disintesis menggunakan metode solvothermal memberikan bentuk morfologi sferik. Selain itu, gambar diatas memperlihatkan perbedaan ukuran dan distribusi partikel dari setiap fotokatalis TiO<sub>2</sub>-0,3% V variasi suhu solvothermal.



**Gambar 4.9** Hasil analisis SEM TiO<sub>2</sub>-0,3% V pada suhu (a-b) 125°C, (c-d) 150°C, (e-f) 175°C, dan (g-h) 200 °C, (a,c,e,g) perbesaran 20.000×, (b,d,f,h) perbesaran 40.000×

Hasil SEM juga menunjukkan bahwa  $\text{TiO}_2\text{-0,3\% V}$  pada suhu tertinggi (200 °C) memiliki ukuran kristal sekitar 220 – 400 nm (Lampiran 6), sedangkan untuk suhu dibawahnya (125, 150, dan 175 °C) tidak dapat dihitung ukuran partikel dikarenakan ukuran partikel terlalu kecil. Ukuran partikel yang diperoleh diketahui bahwa semakin tinggi suhu solvothermal yang diberikan akan meningkatkan pertumbuhan ukuran kristal (Sharfudee, dkk., 2017). Pembentukan aglomerasi dan peningkatan ukuran partikel pada suhu tinggi dimungkinkan karena semakin tinggi suhu solvothermal energi total permukaan akan semakin besar. Untuk menurunkan energi total permukaan, partikel akan mulai bergabung sehingga terbentuk agregat atau penggumpalan yang sering disebut dengan *Ostwald ripening*.

Analisis lebih lanjut dilakukan menggunakan EDX untuk mengetahui kelimpahan unsur yang terdapat dalam material  $\text{TiO}_2\text{-0,3\% V}$ . Spektra hasil analisis EDX  $\text{TiO}_2\text{-0,3\% V}$  200 °C akan disajikan pada Gambar 4.11 dan secara lengkap akan ditampilkan pada Lampiran 6, sedangkan hasil pengukuran unsur akan dirangkum dalam Tabel 4.4.



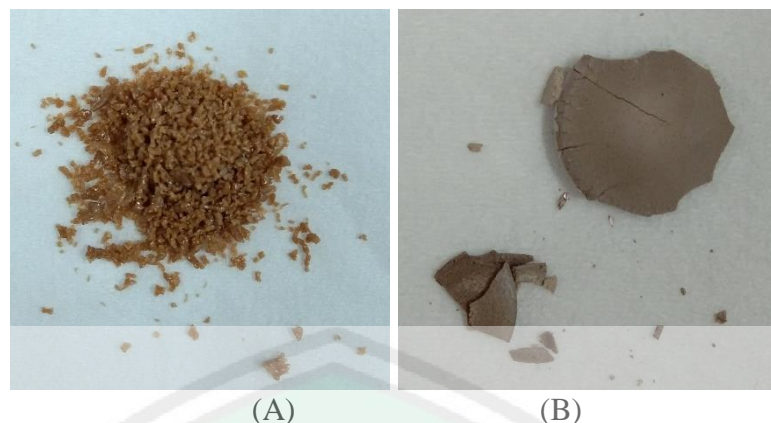
**Gambar 4.10** Spektra EDX material  $\text{TiO}_2\text{-0,3\% V}$  200 °C

**Tabel 4.4** Data kelimpahan unsur material TiO<sub>2</sub>-0,3% V pada variasi suhu solvotermal

Sampel	Parameter	Unsur			
		C	O	Ti	V
TiO <sub>2</sub> -0,3% V 125°C	Massa	24,44	45,02	30,22	-
	Atom	37,45	51,10	11,46	-
TiO <sub>2</sub> -0,3% V 150°C	Massa	13,80	34,69	49,62	1,89
	Atom	26,16	49,39	23,60	0,85
TiO <sub>2</sub> -0,3% V 175°C	Massa	18,31	43,55	37,15	0,99
	Atom	30,24	53,99	15,38	0,39
TiO <sub>2</sub> -0,3% V 200°C	Massa	6,13	42,79	49,93	1,18
	Atom	12,01	62,91	24,53	0,55

Berdasarkan Tabel 4.4 diketahui bahwa pada material TiO<sub>2</sub>-0,3% V dengan variasi suhu 150, 175, dan 200 °C terdapat 4 unsur yaitu karbon (C), oksigen (O), titanium (Ti), dan vanadium (V). Sedangkan pada TiO<sub>2</sub>-0,3% V suhu 125 °C hanya terdapat 3 unsur yaitu C, O, dan Ti. Hal ini kemungkinan disebabkan adanya nilai unsur karbon yang terlalu tinggi (massa: 24,44 dan atom: 30,22) sehingga tidak terdeteksi atom vanadium. Hal ini karena keberadaan unsur karbon dalam analisis bubuk dapat diindikasikan sebagai pengotor organik (Cieslak, dkk., 2014). Dimungkinkan pengotor organik tersebut merupakan sisa-sisa prekursor maupun pelarut yang belum dapat dihilangkan oleh suhu solvotermal (125 °C), sehingga masih terdapat campuran TiO<sub>2</sub> dengan fasa karbon.

Seiring dengan peningkatan suhu pada TiO<sub>2</sub>-0,3% V terjadi pula penurunan jumlah unsur karbon. Hal ini menunjukkan bahwa suhu mempengaruhi jumlah pengotor organik (C). Tingginya kadar karbon dapat dilihat dari kenampakan warna sampel (Gambar 4.11).



(A) (B)  
**Gambar 4.11** Hasil penampakan TiO<sub>2</sub>-0,3% vanadium A. sebelum dikalsinasi B. setelah dikalsinasi pada suhu 400 °C

Berdasarkan Gambar 4.12 dapat diketahui bahwa warna fotokatalis TiO<sub>2</sub>-0,3% V sebelum dilakukan kalsinasi menunjukkan kenampakan warna coklat gelap, sedangkan setelah dilakukan kalsinasi diperoleh warna coklat terang. Hal ini dapat dimungkinkan bahwa warna sampel yang gelap (mengandung karbon) memiliki sifat sebagai absorben (Cakan, dkk., 2009). Selain itu, Matos (2010) telah melaporkan bahwa pada sintesis TiO<sub>2</sub> terdoping karbon menggunakan metode solvotermal dengan dan tanpa kalsinasi (550 °C) diperoleh hasil kandungan karbon yang berbeda. TiO<sub>2</sub>-C tanpa kalsinasi diperoleh % C sebesar 12,61, sedangkan TiO<sub>2</sub>-C dengan kalsinasi diperoleh % C sebesar 0,08. Hal tersebut menunjukkan bahwa suhu mempengaruhi kadar karbon didalam material fotokatalis.

Selain itu, tidak terdeteksinya vanadium pada karakterisasi EDX tidak mengindikasikan bahwa vanadium tidak terdapat dalam material TiO<sub>2</sub>. Kemungkinan tidak terdeteksinya unsur vanadium didalam kisi kristal TiO<sub>2</sub> dapat dikarenakan tidak tepatnya pengambilan atau penembakan titik sampel. Hal ini dikarenakan pada karakterisasi EDX dilakukan dengan cara menembak titik tertentu secara acak.

Kandungan karbon yang terdapat didalam matriks  $\text{TiO}_2$  dimungkinkan berupa doping karbon. Hal ini dikarenakan pada data XRD hanya diperoleh 1 fasa (anatas) dengan adanya pergeseran *peak* yang menunjukkan karakteristik dari mekanisme pendopongan (Wang, dkk., 2009). Selain itu, pendopongan Ti oleh unsur karbon dimungkinkan berasal dari prekursor yang digunakan. Wu (2013) telah melaporkan bahwa sintesis  $\text{TiO}_2$  terdoping karbon dengan tanpa menambahkan prekursor karbon menggunakan metode solvotermal dan kalsinasi berhasil dilakukan, dimana sumber unsur karbon berasal dari pelarut (etanol) dan prekursor (titanium tetra-n-butoksi dan titanium (III) klorida) yang digunakan. Berdasarkan data XRD diperoleh struktur anatas tanpa pengotor lain, sedangkan pada data XPS diperoleh unsur C 1s, O 1s, dan Ti 2p yang mengindikasikan bahwa karbon telah terdoping didalam kisi kristal  $\text{TiO}_2$ .

Berbeda dengan fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -0,3% V pada suhu solvotermal 125 °C, data EDX juga mengkonfirmasi bahwa pada  $\text{TiO}_2$ -0,3% V pada suhu 150, 175, dan 200 °C selain unsur karbon juga terdapat unsur vanadium yang masuk kedalam kisi kristal  $\text{TiO}_2$ . Hal ini menunjukkan terdapat dua unsur yang dapat mendoping kedalam kisi kristal  $\text{TiO}_2$  yaitu unsur karbon dan vanadium. Kemungkinan pendopongan menggunakan dopan non-logam (karbon) dan logam (vanadium) dalam kisi kristal  $\text{TiO}_2$  telah terjadi. Beberapa penelitian telah banyak melakukan sintesis  $\text{TiO}_2$  terdoping logam dan non-logam. Jaiswal (2012) telah melakukan sintesis  $\text{TiO}_2$  *co-doped* dengan vanadium dan nitrogen. Aktivitas fotokatalisis  $\text{TiO}_2$ -N-V dalam mendegradasi Rhodamin B (RhB) pada daerah sinar tampak (380 – 400 nm) lebih tinggi dibandingkan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  murni,  $\text{TiO}_2$ -V maupun  $\text{TiO}_2$ -N. Dimana laju degradasi RhB  $\text{TiO}_2$  murni,  $\text{TiO}_2$ -N,  $\text{TiO}_2$ -V, dan  $\text{TiO}_2$ -N-V secara

berurutan sebesar  $2,94 \times 10^{-4}$ ;  $3,78 \times 10^{-4}$ ;  $5,46 \times 10^{-4}$ ; dan  $8,40 \times 10^{-4}$  mol/jam/gram fotokatalis.

Pendopongan dua unsur berbeda yaitu vanadium dan karbon mengakibatkan penurunan energi *band gap* pada material TiO<sub>2</sub>. Hal ini dimungkinkan terbentuknya dua pita yang berbeda yaitu pita 1s (unsur karbon) yang terdapat diatas pita valensi dan pita 3d (unsur vanadium) yang terletak dibawah pita konduksi (Zaleska, 2008). Perbedaan nilai energi *band gap* kemungkinan dikarenakan perbedaan jumlah unsur dopan yang terdoping dalam kisi kristal TiO<sub>2</sub>. Berdasarkan persentase unsur karbon yang terdeteksi diketahui bahwa material TiO<sub>2</sub>-0,3% V pada suhu 125 °C menunjukkan konsentrasi tertinggi (24,44 %) sehingga memiliki energi *band gap* terendah. Hal ini sesuai dengan data DRS yang menunjukkan energi *band gap* terendah (2,01 eV).

Hasil karakterisasi menggunakan instrument SEM-EDX pada material TiO<sub>2</sub>-0,3% V variasi suhu solvotermal 125, 150, 175, dan 200 °C menunjukkan terbentuknya morfologi sferik dengan pendopongan logam (vanadium) dan non-logam (karbon) terjadi didalam kisi kristal TiO<sub>2</sub> pada variasi suhu solvotermal.

#### 4.5 Hasil Penelitian dalam Perspektif Islam

Manusia khususnya umat Islam diperintahkan untuk memikirkan kekuasaan dan ciptaan Allah SWT yang berada di langit dan di bumi, atau diantara keduanya, sebagaimana telah dijelaskan dalam Al-Quran surat Ali Imran (3): 190–191. Allah SWT telah menciptakan segala sesuatu dengan penuh hikmah dan tidak ada satupun yang sia-sia. Hal ini kembali ditegaskan oleh Allah SWT dalam surat Shaad (38): 27.

وَمَا خَلَقْنَا السَّمَاءَ وَالْأَرْضَ وَمَا بَيْنَهُمَا بَطْلًا فَلَكَ ذَلِكَ ظُنُّ الَّذِينَ كَفَرُوا فَوَيْلٌ لِلَّذِينَ كَفَرُوا مِنَ النَّارِ

٢٧

*Artinya: “Dan Kami tidak menciptakan langit dan bumi dan apa yang ada antara keduanya tanpa hikmah. Yang demikian itu adalah anggapan orang-orang kafir, maka celakalah orang-orang kafir itu karena mereka akan masuk neraka.”(Q.S al-Shaad (38): 27).*

Ayat al-Qur’an diatas mengajak untuk berfikir dalam berbagai bentuk redaksi tentang segala hal, yaitu ciptaan Allah di langit, di bumi, dan dalam diri manusia sendiri. Modifikasi fotokatalis TiO<sub>2</sub> agar dapat aktif pada daerah sinar tampak dengan cara mendoping 0.3% vanadium menggunakan metode solvotermal merupakan salah satu bentuk berfikir manusia terhadap ciptaan Allah SWT. Material fotokatalis ini sangat berguna bagi kesejahteraan lingkungan makhluk hidup karena dapat digunakan sebagai pendegradasi senyawa polutan.

Penelitian ini menggunakan variasi suhu solvotermal 125, 150, 175, dan 200 °C. Variasi suhu solvotermal sangat penting dikaji lebih lanjut karena dapat berpengaruh pada ukuran kristal, transformasi fasa serta pergeseran daerah serapan sinar. Sebagaimana firman Allah SWT dalam surat Al-Furqan (25): 2, bahwa Allah SWT menciptakan segala sesuatu dengan kadar dan ukuran tertentu, begitupun juga dalam melakukan sintesis perlu memperhatikan ukuran-ukuran, agar diperoleh material TiO<sub>2</sub>-0,3% V yang dapat meningkatkan aktivitas di daerah sinar tampak.

الَّذِي لَهُ مُلْكُ السَّمٰوٰتِ وَالْاَرْضِ وَلَمْ يَتَّخِذْ وَلَدًا وَلَمْ يَكُنْ لَهُ شَرِيْكٌ فِي الْمُلْكِ وَخَلَقَ كُلَّ شَيْءٍ فَقَدَرَهُ

تَقْدِيرًا ٢

*Artinya: “Yang kepunyaan-Nya-lah kerajaan langit dan bumi, dan dia tidak mempunyai anak, dan tidak ada sekutu baginya dalam kekuasaan(Nya), dan dia Telah menciptakan segala sesuatu, dan dia menetapkan ukuran-ukurannya dengan serapi-rapinya.”(Q.S al-Furqan (25): 2).*

Al-Quran sebagai sumber ajaran Islam banyak mengungkapkan isu-isu lingkungan. Hal ini menunjukkan bahwa Al-Quran peduli mengenai masalah lingkungan sebagai tempat pengagungan kepada Allah SWT dengan menjaga kelestarian lingkungan dari limbah-limbah.



## BAB V

### PENUTUP

#### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil yang diperoleh dalam penelitian, maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Hasil identifikasi fisik material  $\text{TiO}_2$ -0,3% Vanadium menunjukkan semakin tinggi suhu, dapat meningkatkan ukuran, mencerahkan warna, menguapkan bau, dan menurunkan randemen hasil sintesis.
2. Material  $\text{TiO}_2$ -0,3% Vanadium hasil sintesis pada variasi suhu solvotermal (125, 150, 175, dan 200 °C) memiliki struktur fasa anatas dengan intensitas tertinggi pada suhu 200 °C.
3. Data DRS menunjukkan bahwa  $\text{TiO}_2$ -0,3% Vanadium pada variasi suhu solvotermal (125, 150, 175, dan 200 °C) dapat meningkatkan serapan sinar pada daerah tampak (400 – 800 nm) dengan energi celah pita paling rendah (2,01 eV) pada suhu 125 °C dan rentang panjang gelombang paling panjang pada suhu 200 °C.
4. Morfologi partikel dari material  $\text{TiO}_2$ -0,3% vanadium pada variasi suhu solvotermal (125, 150, 175, dan 200 °C) berbentuk *spherical* atau bulat dengan ukuran partikel suhu 200 °C (220 – 400 nm). Kelimpahan unsur vanadium terdeteksi pada  $\text{TiO}_2$ -0,3% vanadium 150, 175, dan 200 °C dan unsur karbon terdeteksi pada  $\text{TiO}_2$ -0,3% vanadium 125, 150, 175, dan 200 °C.

## 5.2 Saran

1. Perlu dilakukan analisis *X-Ray Photoelectric Spectrometry* (XPS) untuk mengetahui valensi dari dopan vanadium dan karbon yang terinkorporasi didalam kisi kristal TiO<sub>2</sub>.
2. Perlu dilakukan analisis *Brunauer – Emmett – Teller* (BET) untuk mengetahui ukuran luas permukaan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-0,3% vanadium pada variasi suhu solvotermal (125, 150, 175, dan 200 °C)
3. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang uji aktivitas fotokatalis TiO<sub>2</sub>-0,3% vanadium pada variasi suhu solvotermal (125, 150, 175, dan 200 °C) untuk mengetahui suhu sintesis yang memberikan aktivitas fotokatalis TiO<sub>2</sub>-0,3% vanadium yang optimum.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aini, N., Ningsih, R., Maulina, D., Lami', F.F., Chasanah, S.N. (2017). Visible Light Driven Photocatalyst of Vanadium ( $V^{3+}$ ) Doped  $TiO_2$  Synthesized Using Sonochemical Method. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 333.
- Al-Mahally, Imam Jalaluddin, dan Imam Jalaluddin As-suyutti. (1990). *Tafsir Jalalain Berikut Asbabun Nuzulnya, Jilid I*. Bandung Sinar Baru.
- Andrés, C., López, C., Esperanza, S., & Gómez, R. (2011). Effect of the Synthesis Variables of  $TiO_2$  on the Photocatalytic Activity towards the Degradation of Water Pollutants. Evaluación del efecto de las variables de síntesis de  $TiO_2$  sobre su fotoactividad en la degradación de contaminantes del agua. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* No. 57. Enero 49–56.
- Anpo, M., Yamashita, H., Ikeue, K., Fujii, Y., Zhang, S. G., Ichihashi, Y., Tatsumi, T. (1998). Photocatalytic Reduction of  $CO_2$  with  $H_2O$  on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 Mesoporous Zeolite Catalysts. *Catalysis Today*, 44(1–4), 327–332.
- Bai, L., Zhu, K., Su, L., Qiu, H., Ji, H. (2009). Synthesis of (K, Na)  $NbO_3$  Particles by High Temperature Mixing Method under Hydrothermal Conditions. *Materials Letters*, 64, 77-79.
- Bang, J. H., & Suslick, K. S. (2010). Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials*, 22 (10), 1039–1059.
- Borland, J., Thompson, T., Tagle, V., Benxing, W. (1987). Boron, Arsenic, and Phosphorus Dopant Incorporation during Low Temperature Low Pressure Silicon Epitaxial Growth. *Applied Materials, Inc*, 87 (8), 275.
- Cakan, R. D., Baccile, N., Antonietti, M., Titirici, M. M. (2009). Carboxylate-rich Carbonaceous Materials Via One-Step Hydrothermal Carbonization of Glucose in the Presence of Acrylic Acid. *Chemistry of Materials*, 21 (3), 484 – 490.
- Cargnello, M., Gordon, T. R., & Murray, C. B. (2014). Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals. *Chemical Reviews*, 114 (9). 9319–9345.
- Chasanah, Siti N. 2017. Sintesis Dan Karakterisasi  $TiO_2$ -Vanadium (0,3%) Diembangkan Pada Zeolit Alam Teraktivasi Menggunakan Metode Sonikasi Dengan Variasi Komposisi  $TiO_2$ -V: Zeolit. *Skripsi*. Malang: Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.

- Choi, W. (2006). Pure and modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their environmental Applications. *Catalysis Surveys from Asia*, 10 (1): 16-28.
- Choi, J.; Park, H.; Hoffmann, M. R. J. 2009. Chapter 3 Combinatorial Doping of TiO<sub>2</sub> with Platinum (Pt), Chromium (Cr), Vanadium (V), and Nickel (Ni) to Achieve Enhanced Photocatalytic Activity with Visible Light Irradiation. *Journal of Materials Research*, 57–88.
- Choi, J., Park, H., & Hoffmann, M. R. (2010). Combinatorial Doping of TiO<sub>2</sub> with Platinum (Pt), Chromium (Cr), Vanadium (V), and Nickel (Ni) to Achieve Enhanced Photocatalytic Activity with Visible Light Irradiation. *Journal of Materials Research*, 25(1), 149–158.
- Cieślak, M., Puchowicz, D., & Kamińska, I. (2014). SEM / EDS and Raman Micro-Spectroscopy Examination of Titanium-Modified Polypropylene Fibres, 3(105), 47–53.
- Collazzo, G. C., Jahn, S. L., Carreño, N. L. V., & Foletto, E. L. (2011). Temperature and Reaction Time Effects on the Structural Properties of Titanium Dioxide Nanopowders Obtained Via the Hydrothermal method. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28 (2), 265–272.
- Demazeau, G. (2008). Solvothermal reactions : an original route for the synthesis of novel materials to cite this Version. *Journal of Materials Science*, 43(7), 2104–2114.
- Effendy. (2010). *Logam, Aloi, Semikonduktor, dan Superkonduktor*. Malang: Bayu media Publishing.
- Electron Microscopy Science. (2019). Electron Microscopy Science Specializes in the Manufacturing, Preparation, and Distribution of the Highest Quality Laboratory Chemical and Microscopy Supplies and Equipment for Electron Microscopy, Light Microscopy, and Histology.
- Feng, H., Zhang, M. H., & Yu, L. E. (2012). Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of Metal-Ions Doped TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 413–414, 238–244.
- Fessenden, J. R. dan Fessenden, S. J. 1986. *Kimia Organik, Edisi Ketiga*. Terjemahan oleh Pudjaatmaka A. H. 2006. Jakarta: Erlangga.
- Gunlazuardi, J. (2001). *Fotokatalisis pada Permukaan TiO<sub>2</sub>: Aspek Fundamental dan Aplikasinya*. Seminar Nasional Kimia Fisika II. Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia.
- Gupta, S., & Tripathi, M. (2012). A Review on the Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Solution Route. *Open Chemistry*, 10 (2).

- Hayashi, H., & Hakuta, Y. (2010). Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. *Materials*, 3 (7), 3794–3817.
- Hidaka, H. T. Koike, T. Kurihara., dan Serpone N. (2004). Dynamics and Mechanistic Features in Photocatalyzed Oxidation of Disulfonated Anionic Surfactants on the Surface of UV-Irradiated Titania Nanoparticles. *New Journal Chemistry*. 28: 1100-1106.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., dan Bahnemann, D.W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1): 69-96.
- Ibhadon, A., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, 3 (1), 189–218.
- Iketani, K., Sun, R. De, Toki, M., Hirota, K., & Yamaguchi, O. (2004). Sol-gel-Derived  $V\chi Ti_{1-\chi}O_2$  Films and their Photocatalytic Activities under Visible Light Irradiation. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 108 (3), 187–193.
- Jaiswal, R., Patel, N., Kothari, D. C., Miotello, A. (2012). Improved Visible Light Photocatalytic Activity of  $TiO_2$  Co-doped with Vanadium and Nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126. 47-54.
- Kamegawa, T., Sonoda, J., Sugimura, K., Mori, K., & Yamashita, H. (2009). Degradation of Isobutanol Diluted in Water Over Visible Light Sensitive Vanadium Doped  $TiO_2$  photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 486 (1–2), 685–688.
- Karkare, M. M. (2014). Choice of precursor not affecting the size of anatase  $TiO_2$  nanoparticles but affecting morphology under broader view. *Int Nano Lett*, 4, 111.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., & Niihara, K. (1999). Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Advanced Materials*, 11 (15), 1307–1311.
- Kavitha, M., Gopinathan, C., & Pandi, P. (2013). Synthesis and Characterization of  $TiO_2$  Nanopowders in Hydrothermal and Sol-Gel Method. *International Journal of Advancements in Research and Technology*, 2, ISSN 2278–7763.
- Khafifudin, B. (2017). Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis Titanium Dioksida ( $TiO_2$ ) Anatas dengan Metode Sonikasi Variasi Suhu Waktu Kalsinasi. *Skripsi*. Malang: Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
- Khaksar, E., Afarani, M. S., & Samimi, A. (2016). Effect of Synthesis Temperature on Photocatalytic Activity of  $TiO_2$  Nanoparticles Prepared via Solvothermal

- Method, 27 (2), 1–2. *Journal of Metallurgical and Materials Engineering, Vol.27, No.2.*
- Khatun N, Rini E G, Shirage P, Rajput P, Jha S N and Sen S. (2016). *Mater. Sci. Semicond. Process*, 50 7-13.
- Klosek, S., & Raftery, D. (2001). Visible Light Driven V-doped TiO Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol 2. *J. Phys. Chem. B*, 105, 2815–2819.
- Kumar, N., Hazarika, S. N., Limbu, S., Boruah, R., Deb, P., Namsa, N. D., & Das, S. K. (2015). Hydrothermal Synthesis of Anatase Titanium Dioxide Mesoporous Microspheres and Their Antimicrobial Activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 213.
- Lai, J., Niu, W., Luque, R., & Xu, G. (2015). Solvothermal Synthesis of Metal Nanocrystals and Their Applications. *Nano Today*, 10 (2), 240–267.
- Lalena, J. H., Cleary, D.A., Carpenter, E. E., dan Dean, N. F. (2008). *Materials Synthesis and Fabrication*. Wiley. Hoboken, N. J.
- Lestari, D.N. (2009). Studi Preparasi dan Karakterisasi N-Doped TiO<sub>2</sub> dengan Metode Sol-Gel Menggunakan Prekursor Titanium Isopropoksida (TTIP) dan Diethylamine (DEA). *Skripsi*. F.MIPA. Depok: Universitas Indonesia.
- Li, L., Liu, C.Y., Liu, Y. (2009). Study on Activities of Vanadium (IV/V) Doped TiO<sub>2</sub> (R) Nanorods Induce by UV and Visible Light. *Material Chemistry and Physical*, 113. 551-557.
- Licciulli, A., dan Lisi, D. (2002). *Self-Cleaning Glass*. Universita Degli Studio Di Lecce.
- Liu, H., Wu, Y., & Zhang, J. (2011). A New Approach toward Carbon-Modified Vanadium-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 1757–1764.
- Liu, J., Han, R., Zhao, Y., Wang, H., Lu, W., Yu, T., & Zhang, Y. (2011). Enhanced Photoactivity of V - N Codoped TiO<sub>2</sub> Derived from a Two-Step Hydrothermal Procedure for the Degradation of PCP - Na under Visible Light Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry*. 4507–4515.
- Liu, Z., Wang, R., Kan, F., dan Jiang, F. (2014). Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 26, No. 3. 655-659.
- Li, W., & Ni, C. (2004). Size Dependence of Thermal Stability of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, Volume 96, Number 11.

- Matos, J., Garcia, A., Zhao, L., Titirici, M. M. (2010). Solvothermal Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the Enhanced Methylene Blue Degradation under Visible Light. *Applied Catalysis A: General*, 390 175-182.
- Maulina, D. (2014). Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub> Terdoping Vanadium (V) Dengan Metode Kombinasi Reaksi Padatan-Sonikasi. *Skripsi*. Malang: Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
- Melcarne, G., De Marco, L., Carlino, E., Martina, F., Manca, M., Cingolani, R., Ciccarella, G. (2010). Surfactant-Free Synthesis of Pure Anatase TiO<sub>2</sub> Nanorods Suitable for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (34), 7248.
- Mohamed, M. M., Bayoumy, W. A., Khairy, M., dan Mousa, M. A. (2006). Synthesis and Structural Characterization of TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Assembled by the Anionic Surfactant Sodium Dodecyl Sulphate. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 97, 66–77.
- Mustofa, M. H. 2014. Perbandingan Karakteristik Nanostruktur TiO<sub>2</sub> Hasil Sintesis Metode Sol Gel dengan Perlakuan Pra-Hidrotermal dan Ekstraksi Superkritis. *Skripsi*. Depok: UI.
- Nainani, A., Bennett, B. R., Boos, J. B., Ancona, M. G., & Saraswat, K. C. (2012). Enhancing Hole Mobility in III-V Semiconductors Enhancing Hole Mobility in III-V Semiconductors. *Journal of Applied Physics III*, (10), 103706.
- Nam, W. S., & Han, G. Y. (2003). A Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Prepared by the Hydrothermal Method. *Korean J. Chem. Eng.*, 20 (1), 180–184.
- Niishiro, R., Kato, H., & Kudo, A. (2005). Nickel and either Tantalum or Niobium-Codoped TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> Photocatalysts with Visible-Light Response for H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> Evolution from Aqueous Solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 (10), 2241.
- Nolan, N. T., Seery, M. K., Pillai, S. C. (2009). Spectroscopic Investigation of the Anatase to Rutile Transformation of Sol Gel Synthesized TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *J, Phys, Chem. C*, 114 16151.
- Palupi. (2006). Degradasi Methylene Blue dengan Metode Fotokatalisis dan Fotoelektrokatalisis Menggunakan Film TiO<sub>2</sub>. *Skripsi*. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Pavithra, D., & Doble, M. (2008). Biofilm Formation, Bacterial Adhesion and Host Response on Polymeric Implants - Issues and Prevention. *Biomedical Materials*, 3 (3).

- Pradhan, S. S., Pradhan, S. K., Bhavanasi, V., Sahoo, S. N., Sarangi, S. N., Anwar, S., dan Barhai, P. K. 2011. Low Temperature Stabilized Rutile Phase TiO<sub>2</sub> Film Grown by Sputtering. *Thin Solid Films*, Vol. 520. No 6.
- Pujianto, T.H. (2009). Pengaruh Konsentrasi Natrium Hidroksida dan Temperatur 22 Anil terhadap Struktur Nano dan Tingkat Kristalinitas 42 TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *Prosiding. Seminar Material Metalurgi*. Serpong: LIPI.
- Qian, C., Liu, G., Okamura, T., huang, Y., Sun., Ueyama, N. (2008). *Polyhedron*, 27, 812-820.
- Rajashekhar, K. E., Devi, L. G. (2013). Polymorphic Phase Transformation of Degussa P25 TiO<sub>2</sub> by the Chelation of Diaminopyridine on TiO<sub>6</sub>-Octahedron: Correlation of Anatase to Rutile Phase ratio on the photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 374.
- Ramacharyulu, P. V. R. K., Kumar, J. P., Prasad, G. K., Singh, B., Sreedhar, B., & Dwivedi, K. (2014). Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Sunlight assisted photocatalytic detoxification of sulfur mustard on vanadium ion doped titania nanocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 387, 38–44.
- Ren, F., Li, H., Wang, Y., & Yang, J. (2015). Applied Catalysis B : Environmental Enhanced Photocatalytic Oxidation of Propylene Over V-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst : Reaction Mechanism Between V<sup>5+</sup> and Single-Electron-Trapped Oxygen Vacancy. *Applied Catalysis B, Environmental*, 176–177, 160–172.
- Rohman, Aunur. (2015). Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub> Anatas Terdoping Vanadium (III) dengan Metode Reaksi Padatan-Sonikasi. *Skripsi*. Malang: Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
- Rojabiyah, M.N. (2017). Sintesis Dan Karakterisasi Fotokatalis Titanium Dioksida (TiO<sub>2</sub>) Terdoping Vanadium (III) 0,3 % Variasi Temperatur Kalsinasi Menggunakan Metode Sonikasi. *Skripsi*. Malang: Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
- Sasti, H.T. 2011. Studi Preparasi dan Karakterisasi Titanium Dioksida Mesopori. *Skripsi*. Depok: Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.
- Schubert, U. dan Husing, N. (2005). *Synthesis of Inorganic Materials*. Second, Revise, and Update Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

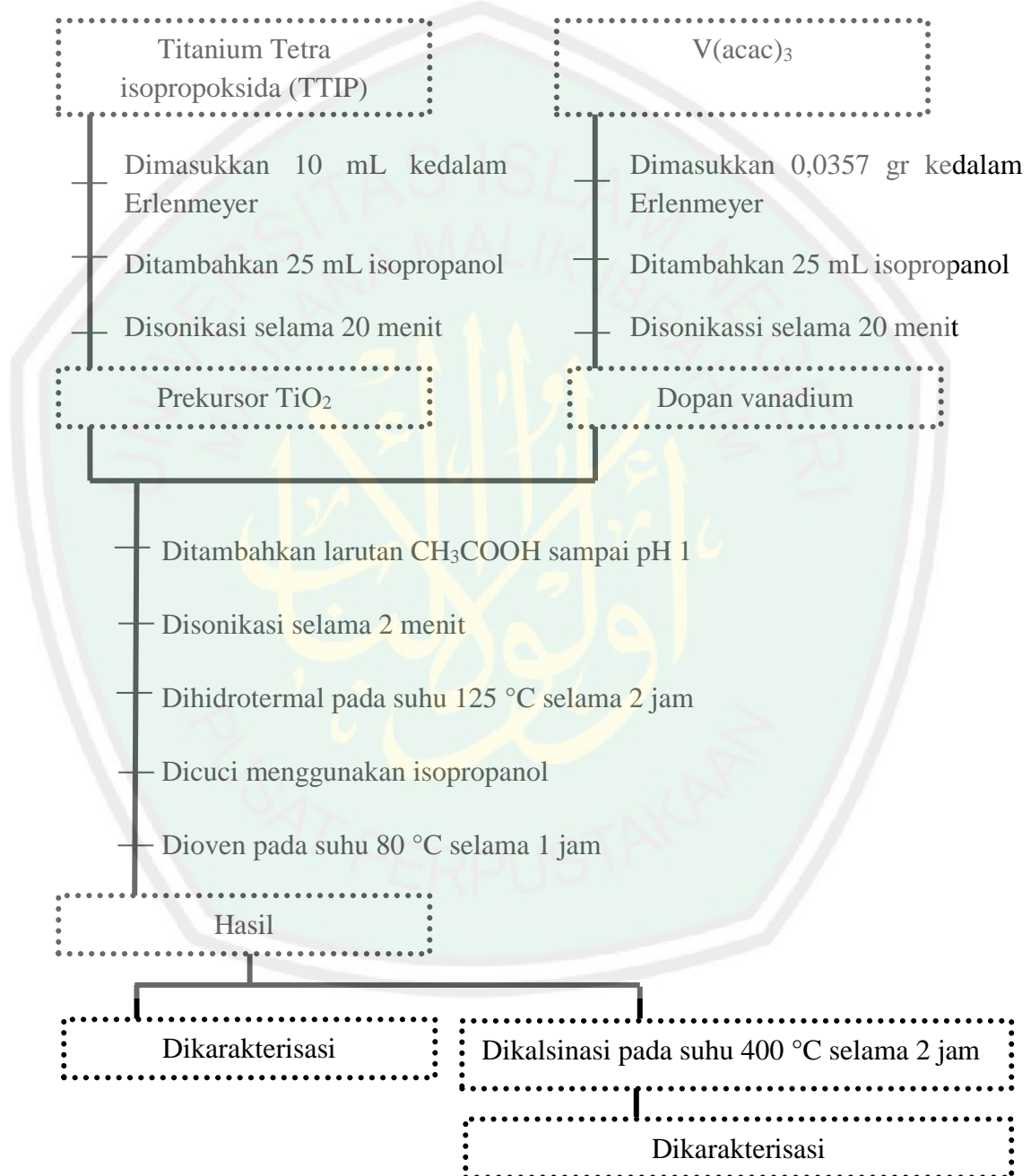
- Shao, G. N., Jeon, S. J., Haider, M. S., Abbass, N., dan Kim, H. T. (2016). Investigation of the Influence of Vanadium, Iron and Nickel Dopants on the Morphology, and Crystal Structure and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Based Nanopowders. *Journal of Colloid and Interface Science*, 474: 179-189.
- Shihab, M. Q. (2007). *Membumikan Al-Qur'an, Fungsi, dan Peran Wahyu dalam Masyarakat*. Cetakan I: Bandung: Mizan Media Utama.
- Shu, Y., Fujishiro Yoshinobu, Jihuai, W., Minoru, A., & Tsugio, S. (2003). Synthesis and Photocatalytic Properties of Fibrous Titania by Solvothermal Reactions. *Journal of Materials Processing Tech.*, 137, 45–48.
- Sistesya., Dilla., dan Susanto, H. (2013). Sifat Optis Lapisan ZnO: Ag yang Dideposisi di atas Substrat Kaca Menggunakan Metode Chemical Solution Deposition (CSD) dan Aplikasinya pada Degradasi Zat Warna Methylene Blue. *Youngster Physics Journal*, Vol.1. No. 4. Hal. 71-80.
- Stride, J. A., & Tuong, N. T. (2010). Controlled Synthesis of Titanium dioxide nanostructures 2. Properties of Titanium Dioxide. *Solid State Phenomena*, 162, 261–294.
- Sutanto, H dan Wibowo, S. (2015). *Semikonduktor Fotokatalis Seng Oksida dan Titania (Sintesis, Deposisi dan Aplikasi)*. Semarang: Telescope.
- Tayade, R. J., Surolia, P. K., Kulkarni, R. G., & Jasra, R. V. (2007). Photocatalytic Degradation of Dyes and Organic Contaminants in Water Using Nanocrystalline Anatase And Rutile TiO<sub>2</sub>. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8 (6), 455–462.
- Thuy, N. M., Van, D. Q., dan Hai, L. T. H. 2012. The Visible Light Activity of the TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>:V<sup>4+</sup> Photocatalyst. *Nanomater. Nanotechnol*, Vol. 2, Art. 14.
- Timuda, G. E., Maddu, A., Irmansyah, Widiyatnrieko, B. (2010). Sintesis Partikel Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> untuk Aplikasi Sel Surya Menggunakan Metode Sonokimia. *Prosiding Pertemuan Ilmiah XriV HFI Jateng dan DIY. Semarang*. Hal 104–109.
- Wang, Q., Qi, F., He, Zhu., Li, Yawei., Li, Guangqiang. (2018). Effect of Graphite Content and Heating Temperature on Carbon Pick-Up of Ultra-Low-Carbon Steel from Magnesite-Carbon Refractory Using CFD Modelling. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 120 86-94.
- Wang, Y., Zhou, G., Li, T., Qiao, W., Li, Y. (2009). Catalytic Activity of Mesoporous TiO<sub>2</sub>-xNx Photocatalysts for the Decomposition of methyl Orange under Solar Simulated Light. *Catalysis Communications*, 10 (4) 412–415.

- West, A. R. (1984). *Solid State Chemistry and its Applications*. Singapura: John Willey & Sons.
- Wu, N. L., Lee, M. S., Pon, Z. J., & Hsu, J. Z. (2004). Effect of Calcination Atmosphere on TiO<sub>2</sub> Photocatalysis in Hydrogen Production from Methanol/Water Solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163 (1–2), 277–280.
- Wu, J. C., dan Chen, C. 2004. A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method. *Photochemistry and Photobiology*, 163 (1): 509–515.
- Wu, X., Yin, S., Dong, Q., Guo, C., Li, H., Kimura, T., & Sato, T. (2013). Applied Catalysis B : Environmental Synthesis of High Visible Light Active Carbon Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst by a Facile Calcination Assisted Solvothermal Method. "*Applied Catalysis B, Environmental*," 142–143(x), 450–457.
- Wu, Y dan Tai, Y. (2013). Effects of Alcohol Solvents on Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Prepared by Microwave-Assisted Solvothermal Method. *J Nanopart Res*, 15:1686
- Yanagisawa, K., & Ovenstone, J. (1999). Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature. *The Journal of Physical Chemistry*, B.103: 37: 7781-7787.
- Yoon, J. D., Park, K. Y., Jang, H. D., Yoon, J. D., Park, K. Y., & Jang, H. D. (2010). Comparison of Titania Particles between Oxidation of Titanium Tetrachloride and Thermal Decomposition of Titanium Tetraisopropoxide. *Aerosol Science and Technology*, 37: 621–627.
- Yu, Q., Zhang, X., Bian, H., Liang, H., Zhao, B., Yan, S., Liao, D. (2008). *Crystal Growth & Design*, 8, 1140-1146.
- Zaleska, A. (2015). Doped-TiO<sub>2</sub> : A Review. *Recent Patents on Engineering* 2008, Vol. 2, No. 3.
- Zhu, J., Chen, F., Zhang, J., Chen, H., & Anpo, M. (2006). Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Prepared by Combining Sol-Gel Method with Hydrothermal Treatment and their Characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180 (1–2), 196–204.

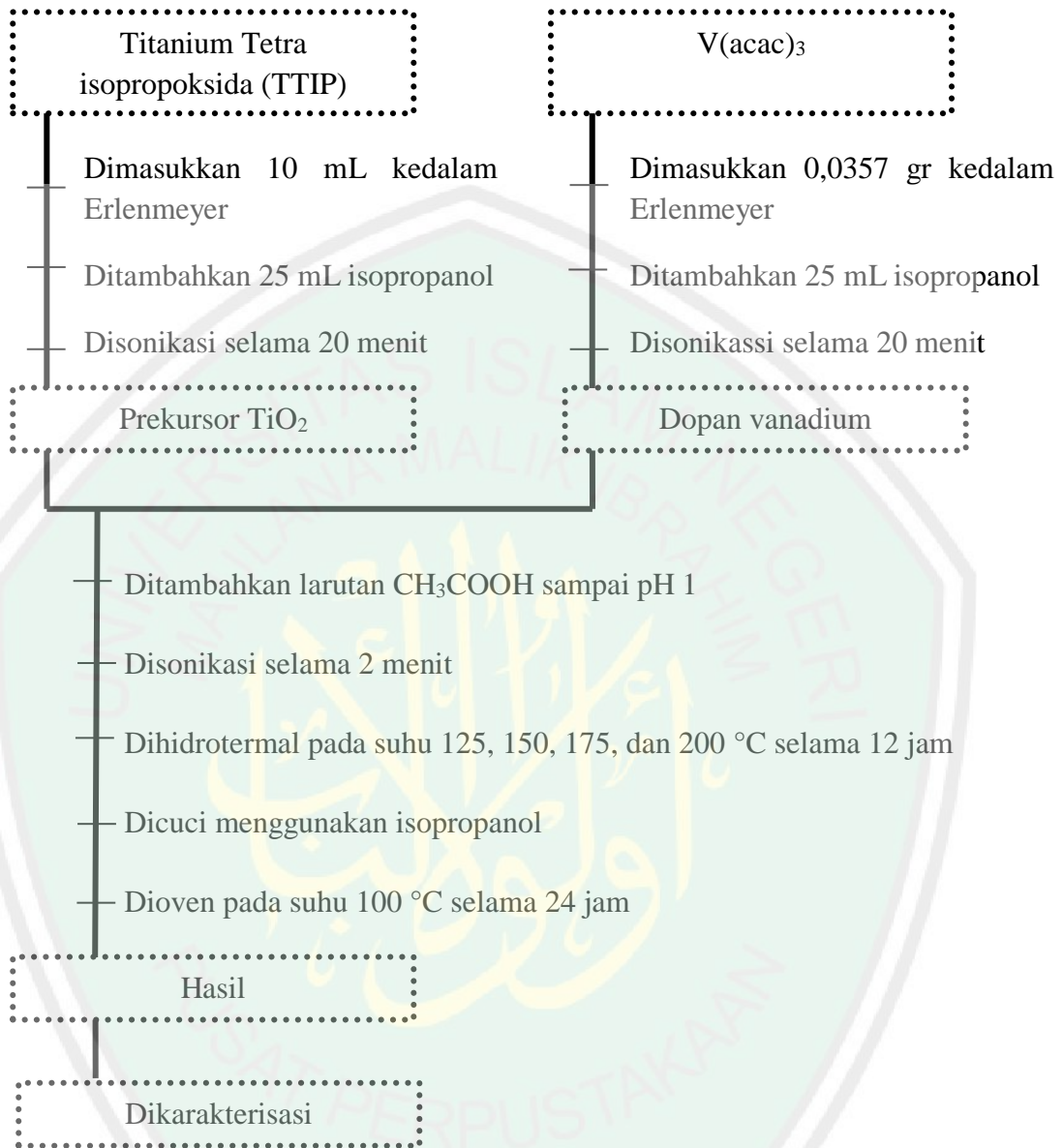
## LAMPIRAN-LAMPIRAN

### Lampiran 1 Diagram Alir Penelitian

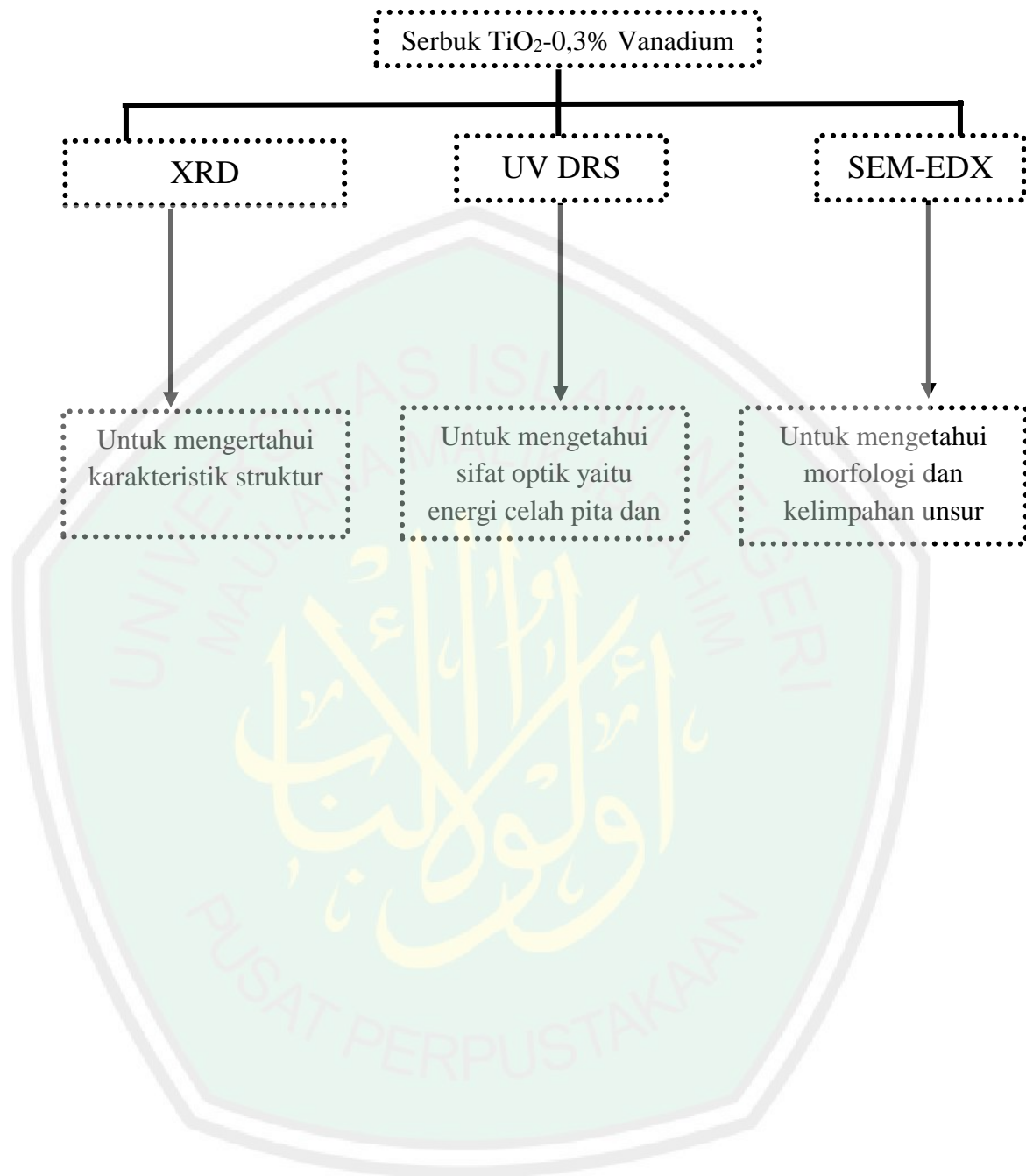
#### L.1.1 Sintesis $\text{TiO}_2$ Terdoping 0,3% Vanadium Suhu $125^\circ\text{C}$ dan $150^\circ\text{C}$ dengan Metode Solvotermal (Prosedur 3.4.1.1)



**L.1.2 Sintesis TiO<sub>2</sub> Terdoping 0,3% Vanadium Variasi Suhu 125, 150, 175, dan 200 °C Metode Solvotermal (Prosedur 3.4.1.2)**



### L.1.3 Karakterisasi Fotokatalis



## Lampiran 2 Perhitungan dalam Sintesis Material

### L.2.1 Perhitungan Berat Prekursor yang Digunakan (TTIP dan V(acac)<sub>3</sub>)

Diketahui:

Mr TTIP : 284,22 gr/mol

$\rho$  : 0,967 gr/cm<sup>3</sup>

Target Sintesis : 2,73 gr

#### L.2.1.1 Menghitung % massa Ti 99,7 %

$$\begin{aligned} \text{massa TTIP} &= \frac{0,997 \times \text{Ar Ti}}{\text{Mr Ti}_{0,997}\text{V}_{0,003}\text{O}_2} \times \frac{\text{Mr TTIP}}{\text{Ar Ti}} \times 2,73 \text{ gr} \\ &= \frac{0,997 \times 47,9}{(0,997 \times 47,9) + (0,003 \times 50,94) + (2 \times 16)} \times \frac{284,22}{47,9} \times 2,73 \text{ gr} \\ &= 9,6809 \text{ gram} \end{aligned}$$

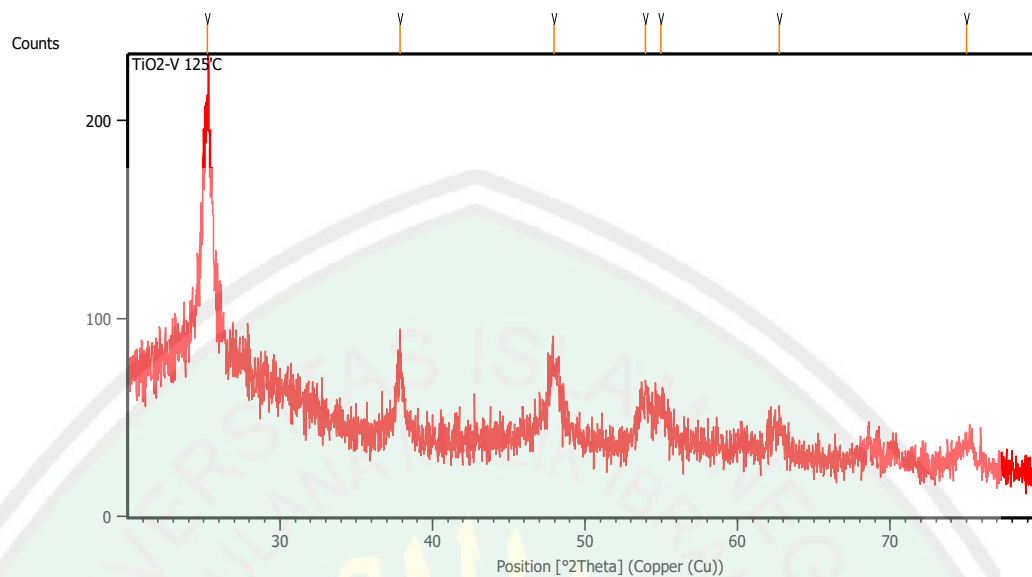
$$\text{Volume TTIP} = \frac{m}{\rho} = \frac{9,6809 \text{ gram}}{0,967 \text{ gram/cm}^3} = 10 \text{ mL}$$

#### L.2.1.2 Menghitung % massa V 0,3 %

$$\begin{aligned} \text{massa V(acac)}_3 &= \frac{0,003 \times \text{Ar V}}{\text{Mr Ti}_{0,997}\text{V}_{0,003}\text{O}_2} \times \frac{\text{Mr V(acac)}_3}{\text{Ar V}} \times 2,73 \text{ gr} \\ &= \frac{0,003 \times 50,94}{(0,997 \times 47,9) + (0,003 \times 50,94) + (2 \times 16)} \times \frac{348,2388}{50,94} \times 2,73 \\ \text{gr} &= 0,0357 \text{ gram} \end{aligned}$$

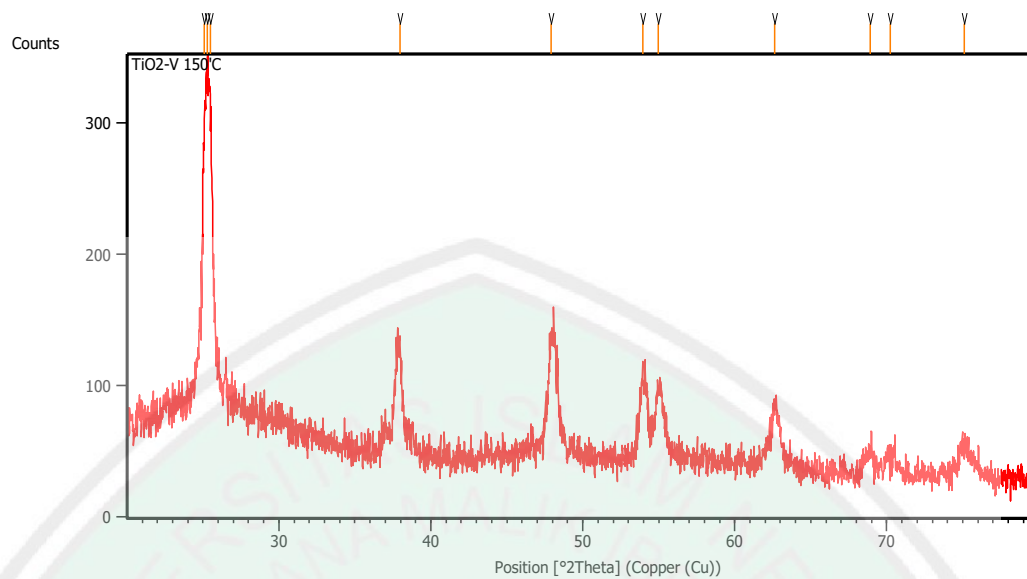
### Lampiran 3 Hasil karakterisasi XRD

#### L.3.1 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 125 °C



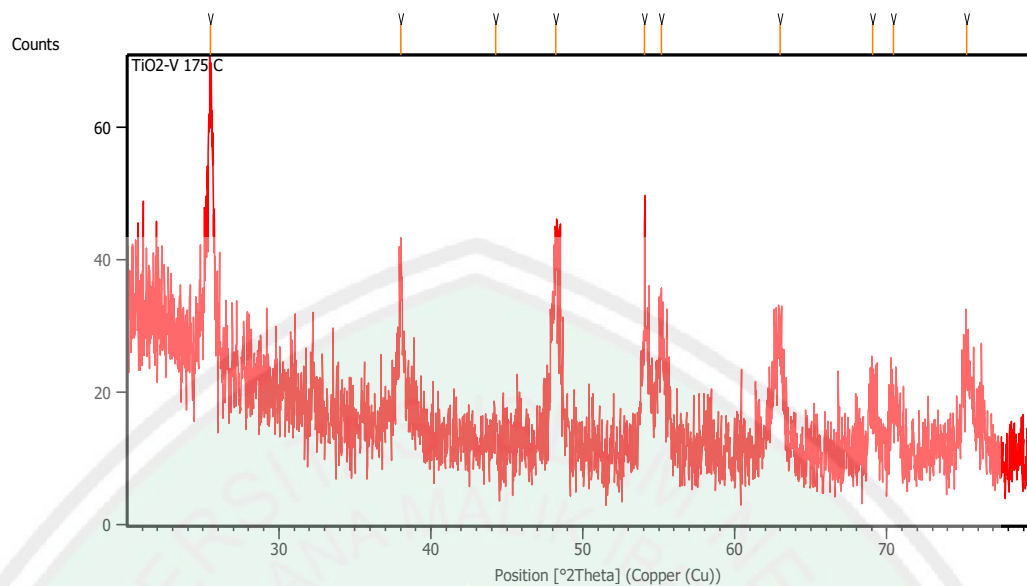
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25.2588	123.35	0.6691	3.52600	100.00
37.8732	38.84	0.4015	2.37561	31.49
47.9497	34.85	0.6691	1.89729	28.26
53.9360	23.16	0.5353	1.70000	18.78
54.9766	19.60	0.4015	1.67026	15.89
62.7086	14.80	0.5353	1.48163	12.00
75.0146	10.19	0.8029	1.26619	8.26

### L.3.2 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 150 °C

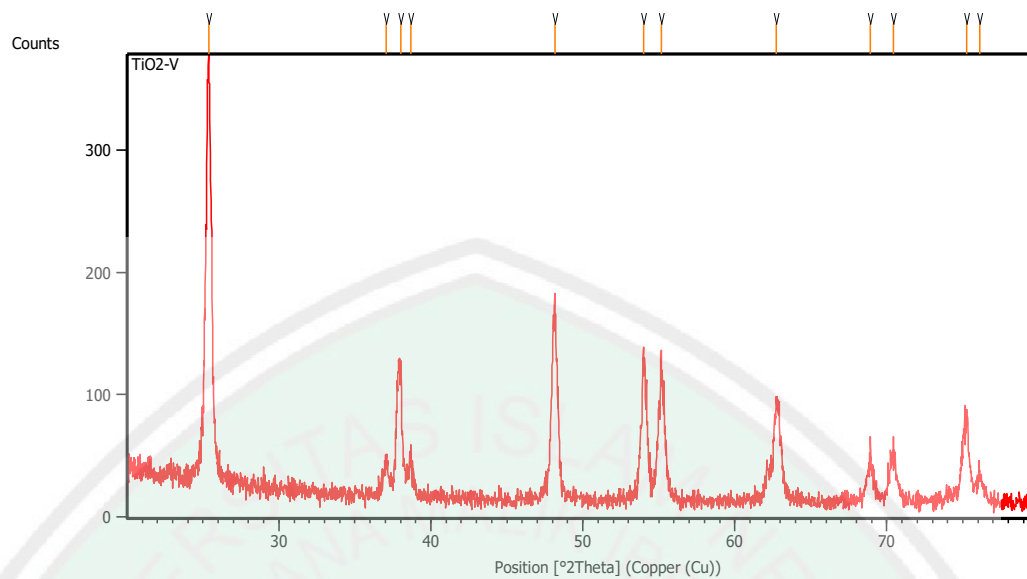


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25.0718	191.06	0.1673	3.55187	74.22
25.2783	257.44	0.2007	3.52332	100.00
25.4723	224.26	0.2007	3.49692	87.11
37.9912	73.48	0.3680	2.36850	28.54
47.9089	82.93	0.4015	1.89881	32.21
53.9579	63.06	0.4015	1.69936	24.49
54.9472	52.47	0.4015	1.67108	20.38
62.6456	48.33	0.2676	1.48297	18.77
68.9205	20.68	0.8029	1.36248	8.03
70.2347	12.81	0.8029	1.34017	4.97
75.0886	20.93	0.6691	1.26513	8.13

### L.3.3 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 175 °C



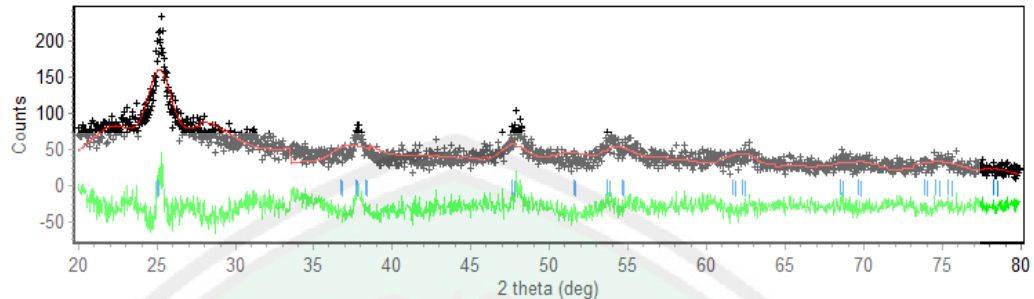
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25.5117	40.39	0.2676	3.49161	100.00
38.0241	23.42	0.1673	2.36653	57.97
44.2405	3.01	0.4015	2.04736	7.45
48.2282	28.02	0.5353	1.88698	69.38
54.0725	25.10	0.3346	1.69603	62.14
55.1460	19.75	0.5353	1.66553	48.89
62.9654	18.56	0.4015	1.47621	45.96
69.0510	8.87	0.4015	1.36022	21.96
70.4568	6.93	0.8029	1.33649	17.15
75.2584	12.30	0.5353	1.26270	30.45

L.3.4 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 200 °C

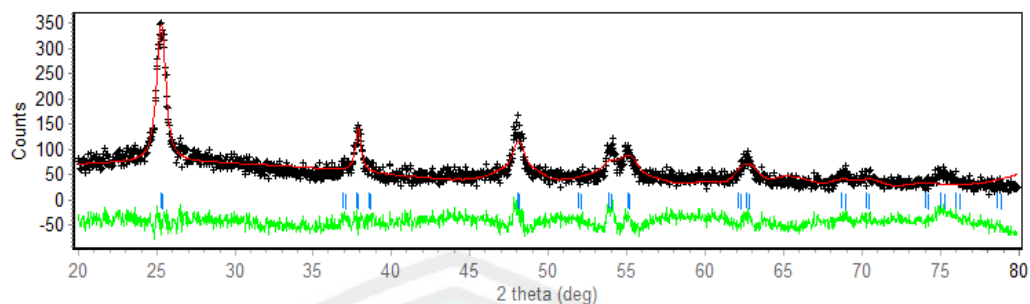
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25.3760	328.89	0.1338	3.50997	100.00
37.0572	31.08	0.2007	2.42602	9.45
37.9950	104.47	0.3346	2.36827	31.77
38.6928	28.25	0.2007	2.32716	8.59
48.1551	159.78	0.2676	1.88968	48.58
53.9777	117.59	0.1338	1.69878	35.75
55.1597	110.64	0.1004	1.66515	33.64
62.7424	77.24	0.4015	1.48092	23.49
68.9231	46.80	0.1004	1.36243	14.23
70.4184	36.32	0.4015	1.33712	11.04
75.2354	63.23	0.4684	1.26302	19.23
76.1343	22.18	0.2007	1.25033	6.74

## Lampiran 4 Penentuan Parameter Kisi dengan Perhitungan Le Bail Menggunakan Program Rietica

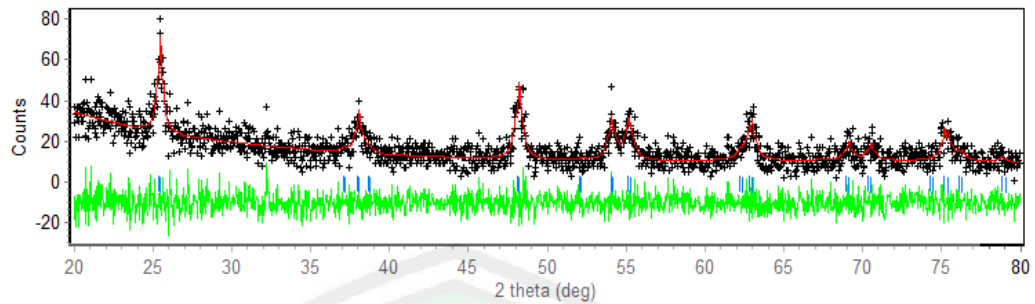
### L.4.1 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 125 °C



Phase: 1							
PHASE SCALE FACTOR	=	0.100000E-01	0.000000	0.000000			
OVERALL TEMP. FACTOR	=	0.000000	0.000000	0.000000			
CELL PARAMETERS	=	3.808882	-0.000049	0.002826			
		3.808882	-0.000049	0.002826			
		9.520148	0.000530	0.028404			
		90.000008	0.000000	0.000000			
		90.000008	0.000000	0.000000			
		90.000008	0.000000	0.000000			
RECIPROCAL CELL	=	0.263	0.263	0.105	90.000	90.000	90.000
CELL VOLUME	=	138.114365	0.436813				
SCALE * VOLUME	=	1.381144	0.004368				
MOLECULAR WEIGHT	=	0.000					
DENSITY	=	0.000					
NOTE: CHECK Z VALUE or N's- DENSITY NOT PHYSICAL							
ABSOLUTE PHASE VALUES:							
INC	=	NEUTRONS ON SAMPLE/CM^2 ( in cm^-2)					
MASS	=	MASS OF PHASE IN BEAM (in g)					
1s/R	=	RATIO OF DETECTOR HEIGHT TO SAMPLE-DETECTOR					
Then:							
INC*MASS*1s/R	=	0.000000					
Hist	Rp	Rwp	Rexp	Durbin Unwght	Durbin Wght	N-P	
1	15.83	17.91	55.93	1.078	0.941	1787	
SUMYDIF	SUMYOBS	SUMYCALC	SUMWYOBSSQ	GOF	CONDITION		
0.1347E+05	0.8510E+05	0.8505E+05	0.5713E+04	0.1026E+00	0.3013E+12		

L.4.2 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 150 °C

Phase: 1							
PHASE SCALE FACTOR	=	0.100000E-01	0.000000	0.000000			
OVERALL TEMP. FACTOR	=	0.000000	0.000000	0.000000			
CELL PARAMETERS	=	3.784200	0.000000	0.000000			
		3.784200	0.000000	0.000000			
		9.514600	0.000000	0.000000			
		90.000008	0.000000	0.000000			
		90.000008	0.000000	0.000000			
		90.000008	0.000000	0.000000			
RECIPROCAL CELL	=	0.264	0.264	0.105	90.000	90.000	90.000
CELL VOLUME	=	136.250687	0.000000				
SCALE * VOLUME	=	1.362507	0.000000				
MOLECULAR WEIGHT	=	0.000					
DENSITY	=	0.000					
NOTE: CHECK Z VALUE or N's- DENSITY NOT PHYSICAL							
ABSOLUTE PHASE VALUES:							
INC	=	NEUTRONS ON SAMPLE/CM^2 ( in cm^-2)					
MASS	=	MASS OF PHASE IN BEAM (in g)					
1s/R	=	RATIO OF DETECTOR HEIGHT TO SAMPLE-DETECTOR					
Then:							
INC*MASS*1s/R	=	0.000000					
Hist	Rp	Rwp	Rexp	Durbin Unwght	Durbin Wght	N-P	
1	15.20	12.53	45.44	1.006	1.217	1784	
SUMYDIF	SUMYOBS	SUMYCALC	SUMWYOBSQ	GOF	CONDITION		
0.1585E+05	0.1043E+06	0.1048E+06	0.8641E+04	0.7605E-01	0.5371E+17		

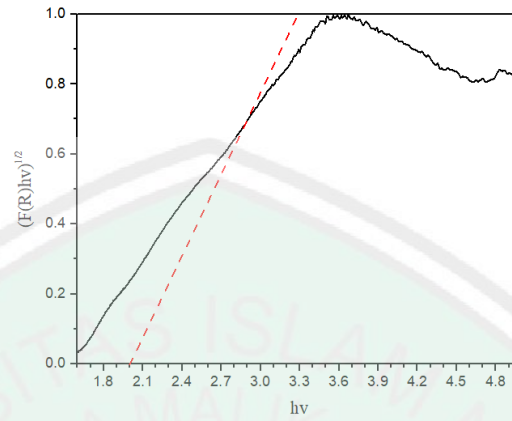
L.4.3 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 175 °C

Phase: 1						
PHASE SCALE FACTOR	=	0.100000E-01	0.000000	0.000000		
OVERALL TEMP. FACTOR	=	0.000000	0.000000	0.000000		
CELL PARAMETERS	=	3.789813	0.003053	0.003535		
		3.789813	0.003053	0.003535		
		9.504063	0.007447	0.009284		
		90.000008	0.000000	0.000000		
		90.000008	0.000000	0.000000		
		90.000008	0.000000	0.000000		
RECIPROCAL CELL	=	0.264	0.264	0.105	90.000	90.000 90.000
CELL VOLUME	=	136.503860	0.224080			
SCALE * VOLUME	=	1.365039	0.002241			
MOLECULAR WEIGHT	=	0.000				
DENSITY	=	0.000				
NOTE: CHECK Z VALUE or N's- DENSITY NOT PHYSICAL						
ABSOLUTE PHASE VALUES:						
INC = NEUTRONS ON SAMPLE/CM^2 ( in cm^-2)						
MASS = MASS OF PHASE IN BEAM (in g)						
1s/R = RATIO OF DETECTOR HEIGHT TO SAMPLE-DETECTOR						
Then:						
INC*MASS*1s/R = 0.000000						
Hist	Rp	Rwp	Rexp	Durbin Unwght	Durbin Wght	N-P
1	20.03	20.49	167.12	1.975	2.046	1780
SUMYDIF	SUMYOBS	SUMYCALC	SUMWYOBSQ	GOF	CONDITION	
0.6038E+04	0.3015E+05	0.3015E+05	0.6373E+03	0.1504E-01	0.2232E+20	



## Lampiran 5 Hasil Penentuan Energi *Band Gap* dengan Persamaan Kubelka-Munk

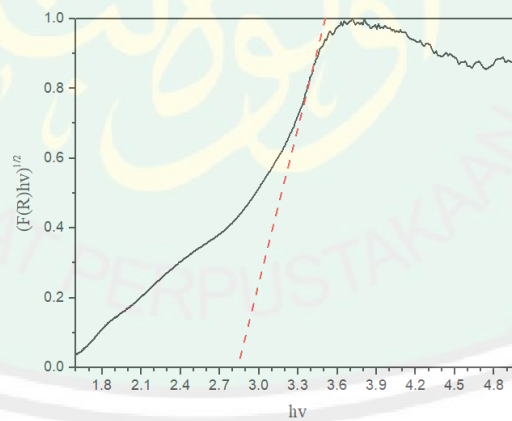
### L.5.1 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 125 °C



$$2,01 \text{ eV} = \frac{4,135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^8}{\lambda}$$

$$\lambda = 6,17 \times 10^{-7} \text{ m} = 617 \text{ nm}$$

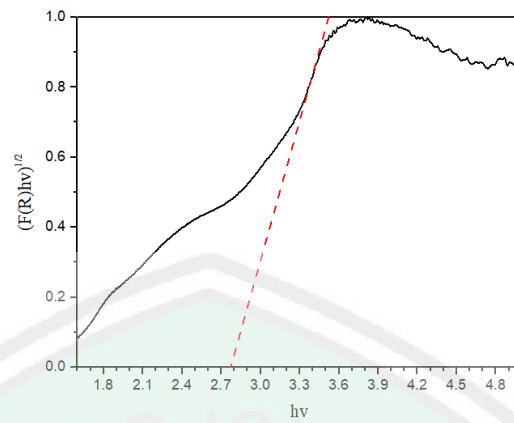
### L.5.2 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 150 °C



$$2,83 \text{ eV} = \frac{4,135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^8}{\lambda}$$

$$\lambda = 4,38 \times 10^{-7} \text{ m} = 438 \text{ nm}$$

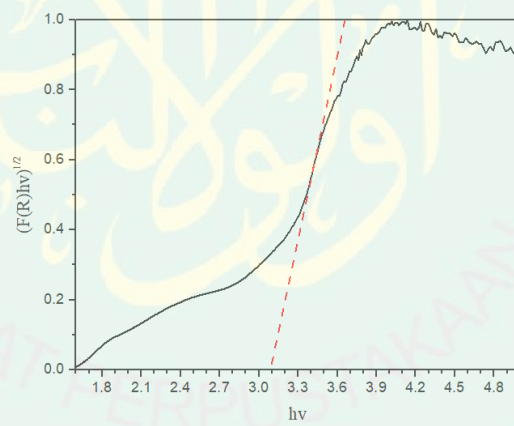
### L.5.3 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 175 °C



$$2,79 \text{ eV} = \frac{4,135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^8}{\lambda}$$

$$\lambda = 4,45 \times 10^{-7} \text{ m} = 445 \text{ nm}$$

### L.5.4 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 200 °C

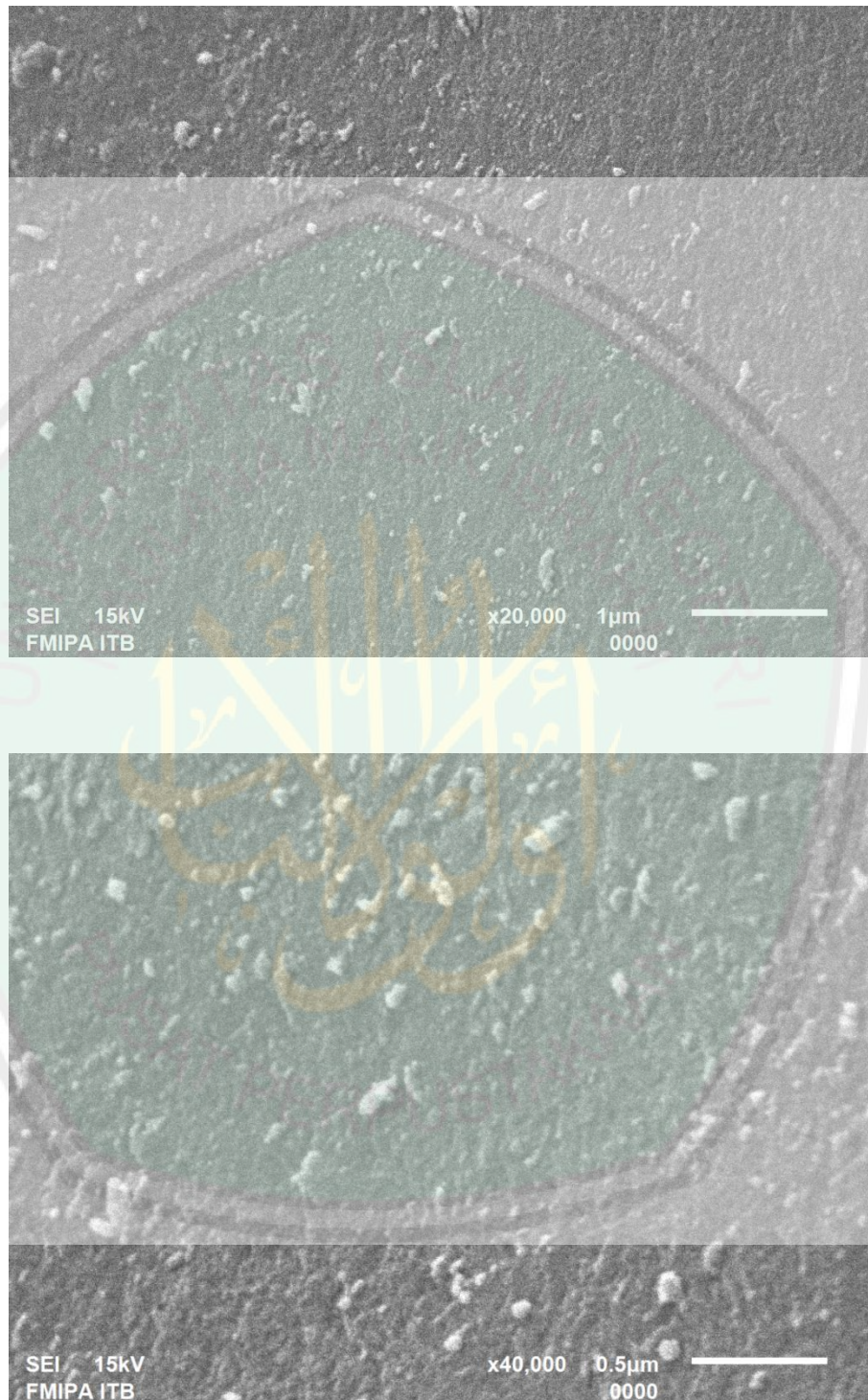


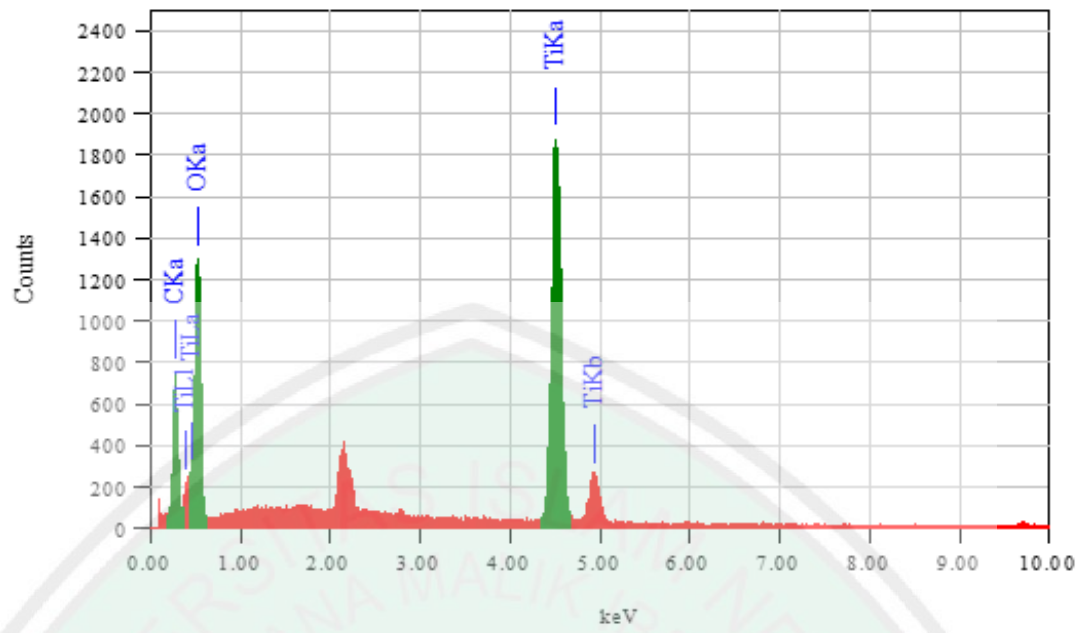
$$3,09 \text{ eV} = \frac{4,135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^8}{\lambda}$$

$$\lambda = 4,02 \times 10^{-7} \text{ m} = 402 \text{ nm}$$

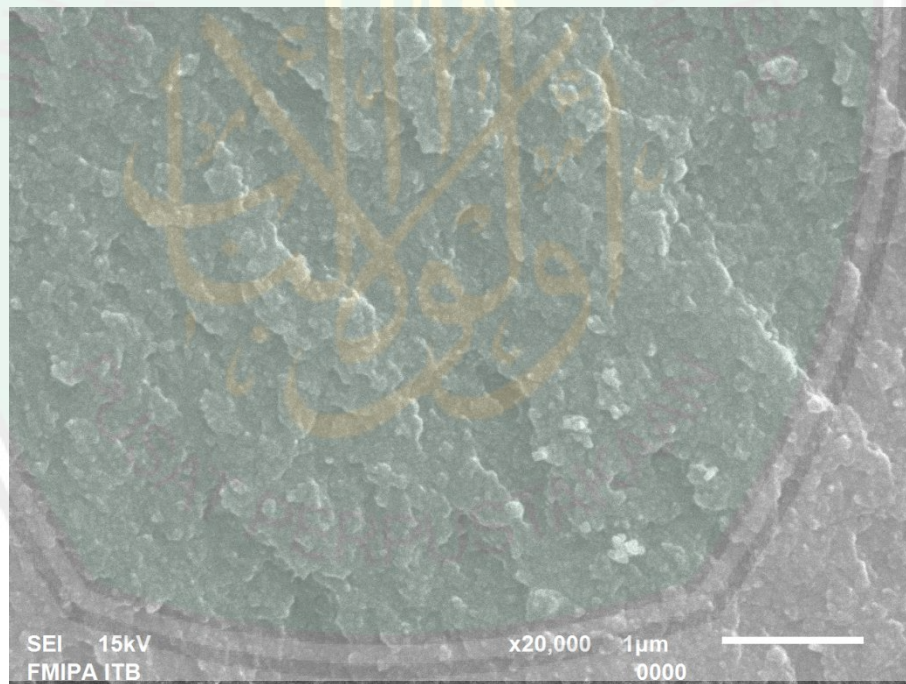
## Lampiran 6 Hasil Karakterisasi Menggunakan SEM-EDX

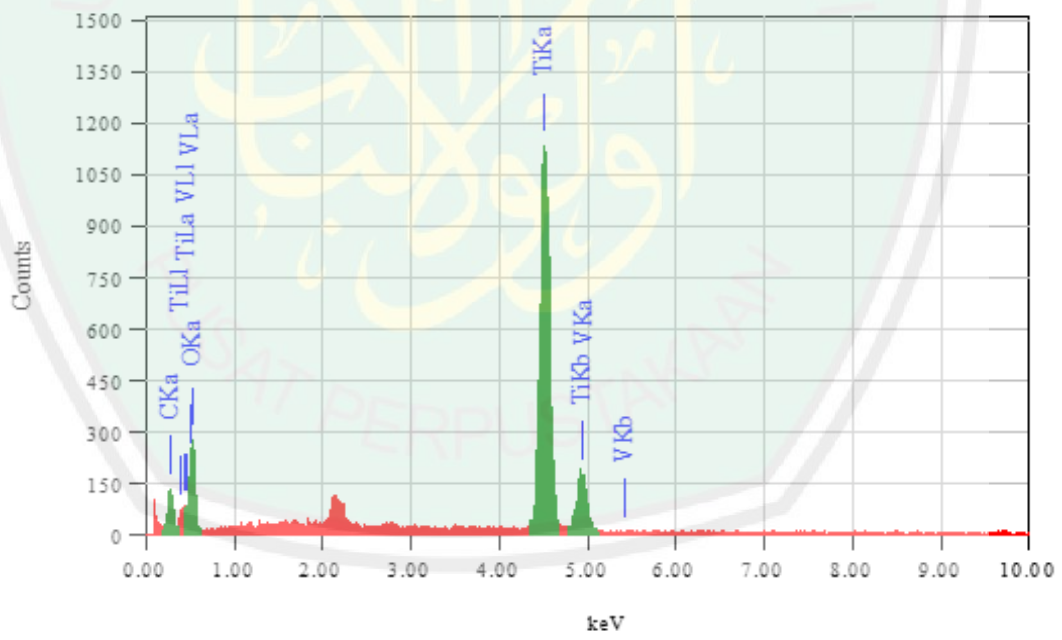
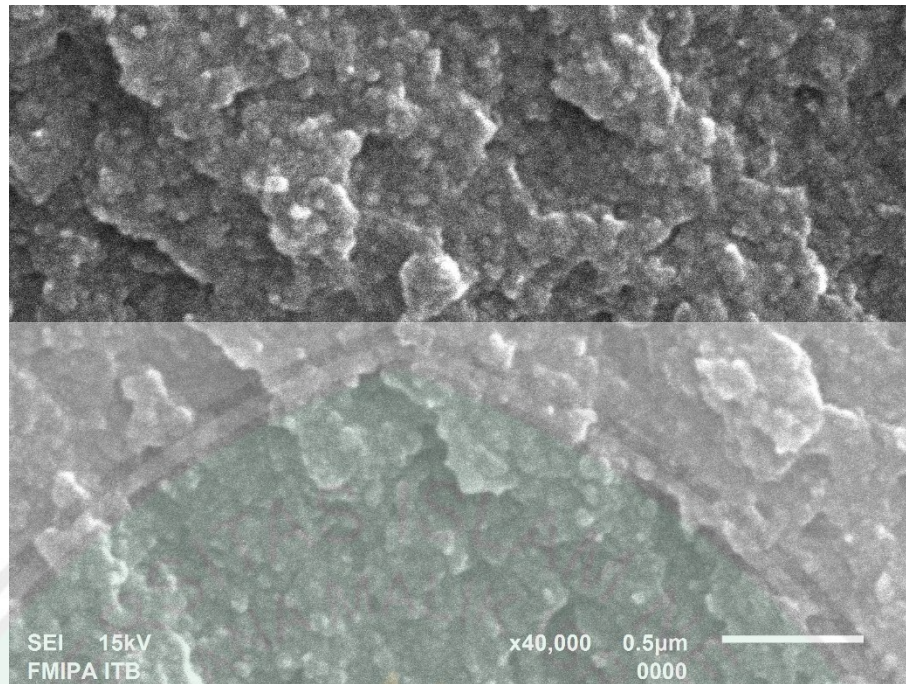
### L.6.1 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 125 °C

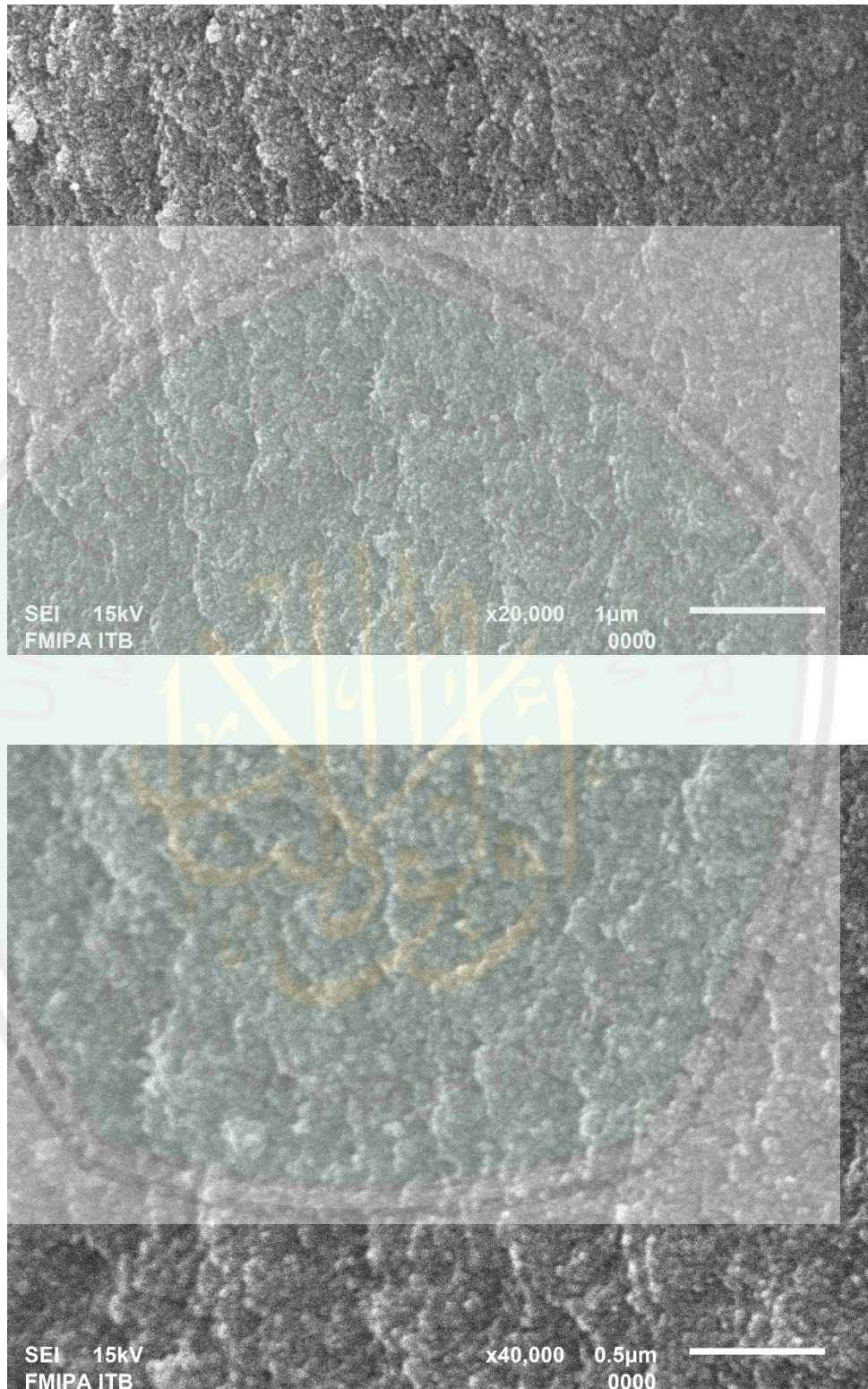


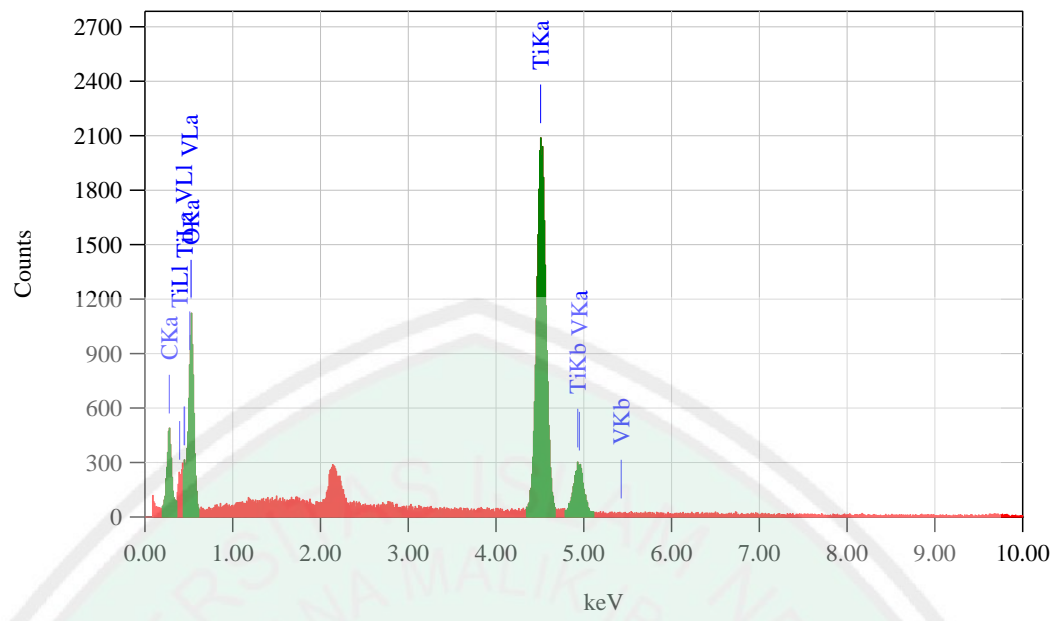


L.6.2 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 150 °C

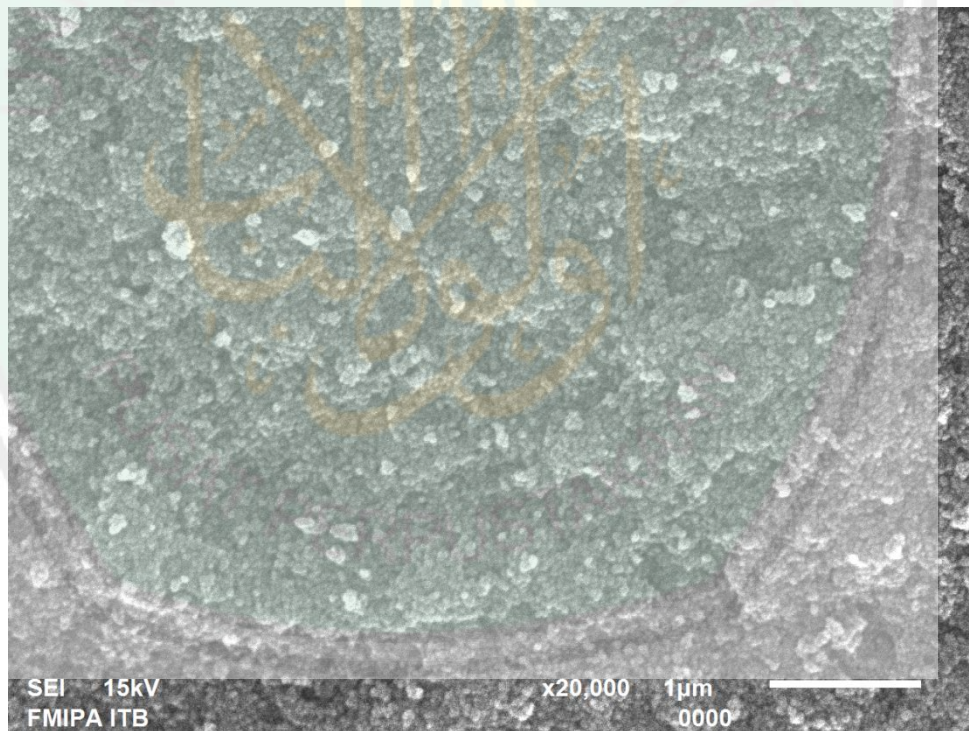


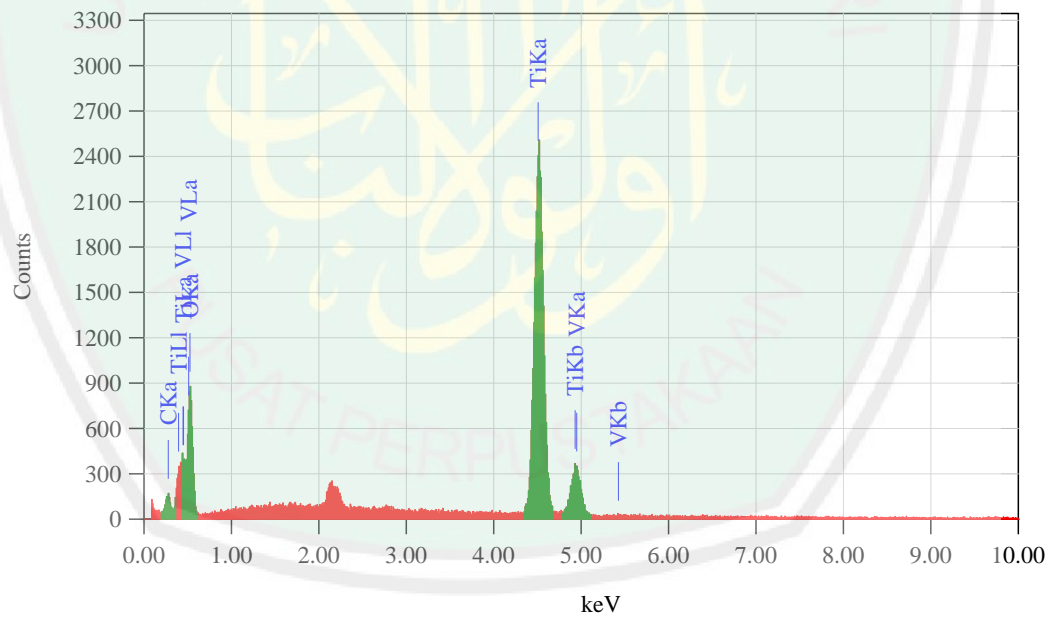
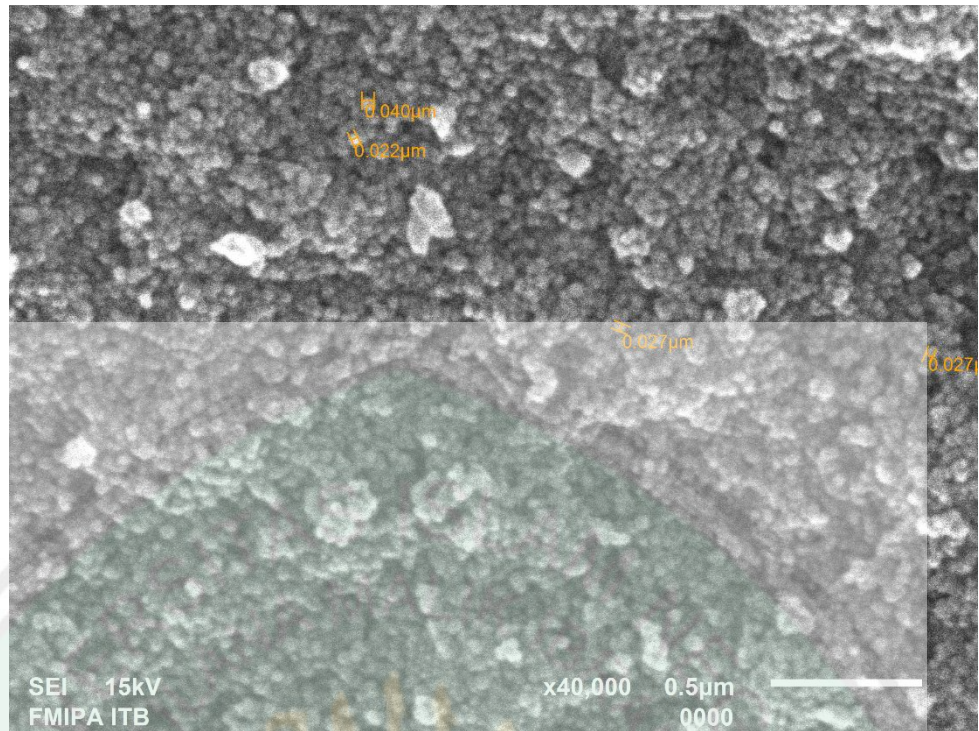


**L.6.3 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 175 °C**



L.6.4 TiO<sub>2</sub>-0,3% V 200 °C





## Lampiran 7 Perhitungan Ukuran Kristal TiO<sub>2</sub>-0.3% Vanadium

### L.7.1 Ukuran Kristal TiO<sub>2</sub>-0,3% V Variasi Suhu Solvotermal

Perhitungan ukuran kristal menggunakan persamaan *Debye-Scherrer* seperti pada Persamaan 3.1. Data-data untuk perhitungan ukuran kristal TiO<sub>2</sub>-0,3% V sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \lambda \text{ (Ka)} & : 1,54060 \text{ \AA} \\ \beta \text{ (FWHM)} & : 0,6691^\circ = \frac{0,6691}{180} \times 3,14 = 0,011672 \\ 2\theta & : 25,2588 = \frac{25,2588}{2} = 12,6294 \\ \text{Cos } \theta & : 0,9758 \end{aligned}$$

Sehingga ukuran kristal yang diperoleh adalah:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \text{ Cos } \theta} = \frac{0,9 \times 1,54060}{0,011672 \times 0,9758} = 121,74 \text{ \AA} = 12,17 \text{ nm}$$

Untuk perhitungan ukuran kristal pada variasi suhu solvotermal yang lain langkah-langkahnya sama dengan contoh perhitungan seperti pada TiO<sub>2</sub>-0,3% V 125 °C. Hasil ukuran kristal dirangkum pada tabel dibawah ini:

Tabel L.7.1 Hasil Ukuran kristal Material TiO<sub>2</sub>-0,3% V

Material	Crystallite Size (nm)
TiO <sub>2</sub> -0,3% V 125 °C	12,17
TiO <sub>2</sub> -0,3% V 150 °C	48,67
TiO <sub>2</sub> -0,3% V 175 °C	30,45
TiO <sub>2</sub> -0,3% V 200 °C	60,89

## Lampiran 8 Perhitungan Randemen TiO<sub>2</sub>-0.3% Vanadium

### L.8.1 Randemen TiO<sub>2</sub>-0,3% V Variasi Suhu Solvotermal

Data–data untuk perhitungan randemen material TiO<sub>2</sub>-0,3% V sebagai berikut:

Hasil target : 2,73 gram

Hasil diperoleh : 1,315 gram

Sehingga randemen yang diperoleh adalah:

$$\% \text{ Randemen} = \frac{\text{Massa diperoleh}}{\text{Massa target}} \times 100\% = \frac{1,315}{2,73} \times 100\% = 48,17\%$$

Untuk perhitungan randemen pada variasi suhu solvotermal yang lain langkah-langkahnya sama dengan contoh perhitungan seperti pada TiO<sub>2</sub>-0,3% V 200 °C. Hasil randemen dirangkum pada tabel dibawah ini:

Tabel L.8.1 Hasil Randemen Material TiO<sub>2</sub>-0,3% V

Material	Hasil Sintesis (gram)	Randemen (gram)
TiO <sub>2</sub> -0,3% V 125 °C	1,950	71,42%
TiO <sub>2</sub> -0,3% V 150 °C	1,739	63,70%
TiO <sub>2</sub> -0,3% V 175 °C	1,631	59,74%
TiO <sub>2</sub> -0,3% V 200 °C	1,315	48,17%