

**PENGARUH SUHU KALSINASI KOMPOSIT Zn TERHADAP
KARAKTERISTIK KOMPOSIT TiO₂/ZnO**

**EFFECT OF Zn COMPOSITE CALCINATION TEMPERATURE ON THE
CHARACTERISTICS OF TiO₂/ZnO COMPOSITE**

Shofi Nur Aliyah dan Dina Kartika Maharani*

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Universitas Negeri Surabaya
Jl. Ketintang, Surabaya (60231), Telp. 031-8298761

* Corresponding author, email: dinakartika@unesa.ac.id

Abstrak. Sintesis semikonduktor TiO₂ dan ZnO diharapkan dapat meningkatkan sifat fisik dan karakteristik katalis. ZnO berperan sebagai dopan yang melapisi permukaan kristal TiO₂, sehingga mampu meningkatkan energi gap dari semikonduktor TiO₂. Tujuan penelitian ini untuk mengetahui pengaruh suhu kalsinasi terhadap karakteristik komposit TiO₂/ZnO. Sol TiO₂ dan sol ZnO disintesis menggunakan metode sol-gel. Komposit TiO₂/ZnO dikalsinasi pada suhu 400 °C, 450 °C 500 °C, dan 550 °C. Karakterisasi yang dilakukan yaitu analisis dengan instrument Fourier Transform Infra Red (FTIR) yang menunjukkan terdapat gugus fungsi -OH, Ti-O dan Zn-O pada komposit yang terbentuk. Dan analisis X-Ray Driffracton (XRD) yang menunjukkan fasa anatase dan ukuran kristal komposit TiO₂/ZnO didapatkan semakin tinggi suhu kalsinasi maka semakin besar ukuran kristalnya pada komposit yang terbentuk.

Kata kunci : Komposit, TiO₂/ZnO, Sol-gel

Abstract. The synthesis of TiO₂ and ZnO semiconductors is expected to improve the physical properties and characteristics of the catalyst. ZnO acts as a dopant that coats the surface of TiO₂ crystals, thereby increasing the energy gap of the TiO₂ semiconductor. The purpose of this study was to determine the effect of calcination temperature on the characteristics of TiO₂/ZnO composites. TiO₂ sol and ZnO sol were synthesized using the sol-gel method. TiO₂/ZnO composites were cured at 400 °C, 450 °C 500 °C, and 550 °C. The characterizations carried out was the Fourier Transform Infra Red (FTIR) instrument analysis which showed that there were an -OH, Ti-O and Zn-O functional groups in the formed composite. And X-Ray Driffracton (XRD) analysis which showed the anatase phase and crystalline size of TiO₂/ZnO composites, the higher the calcination temperature, the greater the crystal size in the formed composite.

Key words: Composite, TiO₂/ZnO, Sol-gel

PENDAHULUAN

Komposit merupakan material yang terbentuk dari kombinasi dua atau lebih material yang memiliki karakteristik yang berbeda. Kombinasi ini dapat menghasilkan sifat baru yang lebih unggul dengan menghasilkan perubahan sifat optik, sifat elektrik dan mekanik [1].

Dengan penggabungan semikonduktor TiO_2 dan ZnO komposit nanopartikel diharapkan dapat meningkatkan sifat fisik dan karakteristik katalis. Semikonduktor TiO_2 yang sering digunakan sebagai fotokatalis adalah TiO_2 anatase dan rutil, akan tetapi struktur kristal TiO_2 anatase memiliki daerah aktivitas yang lebih luas dibandingkan dengan rutil [2]. Pada ZnO memiliki sifat fotokatalisnya yang mirip dengan TiO_2 [3].

Semikonduktor antara TiO_2 dengan ZnO secara tidak langsung mempengaruhi energi dan proses transfer muatan antarmuka. TiO_2 anatase memiliki energi *gap* sebesar 3,2 eV yang hampir sama seperti ZnO dengan energi *gap* sebesar 3,37 eV [4]. Sampai saat ini katalis TiO_2 dalam bentuk kristal anatase mempunyai aktivitas fotokatalitik yang tinggi, stabil dan tidak beracun. ZnO di sini digunakan sebagai *dopan* yang melapisi permukaan kristal TiO_2 , karena luas permukaan yang dimiliki ZnO lebih besar membuat molekul target yang teradsorpsi lebih banyak dan memiliki energi celah pita yang lebar sehingga kehadiran ZnO mampu meningkatkan energi *gap* dari semikonduktor TiO_2 [5].

Sintesis antara TiO_2 dan ZnO sebagai suatu komposit dengan menggunakan metode sol-gel. Pada metode ini, sintesis TiO_2/ZnO melalui perubahan beberapa fase yaitu larutan menjadi sol (koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya) dan kemudian menjadi fase gel [6]. Pengembangan metode sol-gel ini mampu mengontrol fase kristal, ukuran, dan morfologi nanokristal. Metode sol-gel sesuai untuk preparasi material berbentuk serbuk memiliki keuntungan seperti tingkat kemurnian tinggi, dengan tingkat stabilitas termal yang baik dan stabilitas mekanik yang tinggi [7].

Tahapan dengan menggunakan prosedur sol gel adalah tahap hidrolisis, tahap kondensasi, tahap *aging*, tahap pengeringan dan tahap kalsinasi. Suhu kalsinasi juga mampu menyebabkan perubahan energi celah pita pada fotokatalis yang dihasilkan. Meningkatnya suhu kalsinasi menyebabkan bertambahnya diameter pori dan ukuran distribusi pori lebih luas [8].

Berdasarkan informasi tersebut, maka pada percobaan ini akan dibuat pencampuran komposit TiO_2/ZnO dengan memerlukan proses sol-gel dan dikalsinasi pada beberapa suhu yang berbeda yaitu 400 °C, 450 °C 500 °C, dan 550 °C. Pada penelitian ini untuk mengetahui sintesis dan karakterisasi komposit TiO_2/ZnO didapat menggunakan instrument *Fourir Transfrom Infra Red* (FTIR) dan *X-Ray Diffraction* (XRD).

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan yaitu TTIP (*Titanium IV Isopropoksida*), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PEG 0,05 M, NaOH 1,25 M, aquades, etanol p.a (Sigma Aldrich 99,5%) , asam asetat glasial.

Alat

Peralatan yang digunakan yaitu Gelas kimia (Pyrex), gelas ukur (Pyrex), kaca arlogi, magnetic stirrer, spatula, pipet tetes, pipet volume (Iwaki), stirrer, oven, tanur, spektrometer FTIR (*Fourier Transform Infrared*), dan XRD (*X-Ray Diffraction*).

Prosedur Penelitian

Pembuatan sol TiO_2

Pembentukan nano sol TiO_2 dilakukan dengan proses sol gel menggunakan TTIP (*Titanium IV Isopropoksida*) Larutan campuran dari asam asetat glasial, etanol dan aquades dimasukkan dalam Ultrasonik. Kemudian ditambahkan TTIP tetes demi tetes selama 15 menit sehingga terbentuk sol TiO_2 berwarna kuning muda jernih.

Pembuatan sol ZnO

Pembuatan nano sol ZnO dengan menggunakan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yang digunakan sebagai prekursor. Larutan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M diaduk menggunakan magnetic stirer selama 10 menit pada suhu 70°C. Selanjutnya larutan campuran larutan NaOH dan larutan PEG diaduk menggunakan magnetic stirer selama 20 menit pada suhu 70°C. Kemudian larutan prekursor ditambahkan larutan campuran diaduk selama 20 menit pada suhu 70°C sehingga terbentuk sol ZnO berwarna putih.

Pembuatan komposit TiO_2/ZnO

Pembuatan komposit TiO_2/ZnO dengan mencampurkan nano sol TiO_2 dan nano sol ZnO dengan menggunakan perbandingan 3 :1 dari volume total [9], diaduk menggunakan stirrer agar tercampur homogen. Kemudian sol TiO_2/ZnO dimasukkan kedalam oven pada suhu 110 °C hingga kering. Selanjutnya komposit yang sudah kering dan tumbuk hingga menjadi sebuk kemudian dikalsinasi dengan berbagai suhu yaitu 400 °C, 450 °C 500 °C, dan 550 °C.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis TiO_2 yang telah dilakukan dengan proses sol-gel memerlukan TTIP (*Titanium IV Isopropoksida*) sebagai prekursor dan etanol absolut sebagai pelarut. Larutan dimasukkan kedalam Ultrasonik kemudian ditambahkan katalis dari campuran asam asetat glasial 3,4 mL, aquades 0,24 mL dan etanol p.a 5 mL tetes demi tetes selama 15 menit dan dihasilkan sol jernih berwarna kuning muda [9].

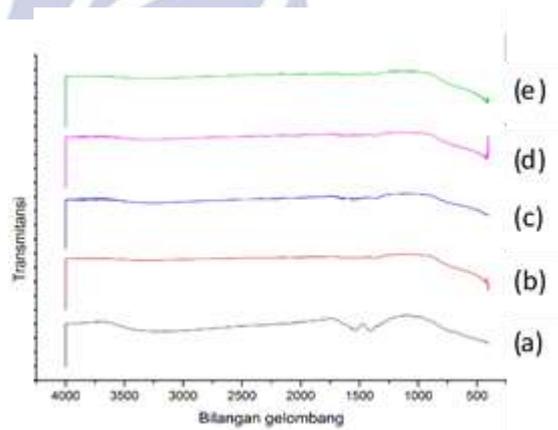
Pada sintesis ZnO dengan menggunakan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yang digunakan sebagai prekursor. Selanjutnya larutan campuran larutan NaOH dan larutan PEG diaduk menggunakan magnetic stirer selama 20 menit pada suhu 70°C. Kemudian larutan prekursor ditambahkan larutan campuran diaduk selama 20 menit pada suhu 70°C sehingga terbentuk sol ZnO berwarna putih. Stirrer digunakan agar sol ZnO tercampur homogen dan mencegah penggumpalan partikel sehingga

partikel yang dihasilkan akan berukuran sama [10].

Komposit TiO_2/ZnO dikalsinasi dengan berbagai suhu yaitu 400 °C, 450 °C, 500 °C, dan 550 °C bertujuan untuk menghilangkan atau mengurangi kadar air, pengotor dan sisa senyawa prekursor yang tidak dapat hilang pada suhu rendah. Peningkatan suhu kalsinasi mengakibatkan bertambahnya diameter pori dan ukuran distribusi pori menjadi lebih luas [8].

Karakterisasi identifikasi gugus fungsi hasil sintesis menggunakan spectrometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Analisis gugus fungsional bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung pada komposit TiO_2/ZnO . Berikut hasil analisis FTIR komposit TiO_2/ZnO pada gambar 1.



Gambar 1. Spektra FTIR (a) TiO_2/ZnO (0°C); (b) TiO_2/ZnO (400°C); (c) TiO_2/ZnO (450°C); (d) TiO_2/ZnO (500°C); dan (e) TiO_2/ZnO (550°C)

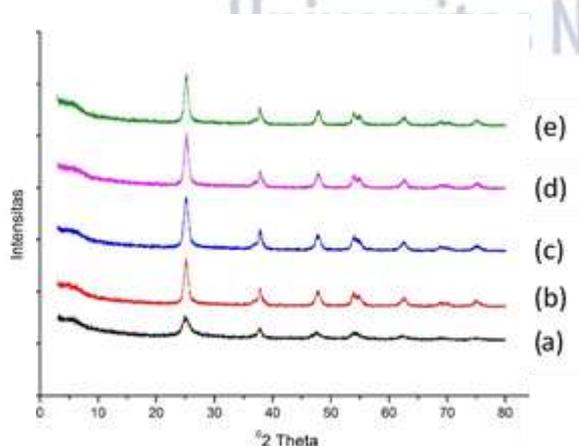
Pada gambar 1 terdapat puncak yang ada pada beberapa bilangan gelombang. Spektra IR pada TiO_2/ZnO (500°C) menunjukkan serapan pada bilangan gelombang $3265,55 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan dari vibrasi ulur -OH dari Zn-OH dan serapan $1637,25 \text{ cm}^{-1}$ yang membentuk serapan dari vibrasi tekuk -OH dari Zn-OH. Pada spektra yang muncul $1508,26 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi tekuk -OH dari molekul air yang diserap ZnO. Pada spektra yang

muncul $425,65\text{ cm}^{-1}$ yang memperlihatkan adanya ikatan Zn-O dan spektran yang muncul pada puncak $1363,94\text{ cm}^{-1}$ yang menandakan adanya ikatan Ti-O. pada spektra IR TiO_2/ZnO (500°C) yang menunjukkan belum terbentuk sempurna ikatan Ti-O-Zn dari komposit dikarenakan masih terdapat pengotor, pengeringan yang tidak menyeluruh menyebabkan sisa prekursor tidak dapat hilang dan pencampuran yang kurang merata.

Pada penelitian sebelumnya yang telah dilakukan hampir sama dimana penelitiannya mengenai pengaruh suhu kalsinasi pada komposit TiO_2/ZnO pada suhu tinggi yaitu pada suhu 500°C - 700°C dengan menggunakan spektrum lebih rendah yaitu kisaran 1000 cm^{-1} dan puncak penyerapan yang teramati pada bilangan gelombang 590 cm^{-1} . Hasil yang diperoleh dari suhu 500°C yaitu didapatkan spektra yang muncul kisaran dibawah 500 cm^{-1} terbentuk ikatan Ti-O [11]. Pada penelitian yang telah saya lakukan dimana menggunakan bilangan gelombang yang lebih lebar kisaran 450 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} berguna untuk mengetahui lebih teliti gugus fungsi yang terkandung didalam sintesis komposit TiO_2/ZnO .

Karakterisasi kristalin hasil sintesis menggunakan spectrometer X-Ray Diffraction (XRD).

Analisis kristalin bermaksud untuk membaca sifat struktural dan bentuk kristal dari komposit TiO_2/ZnO . Berikut hasil analisis XRD komposit TiO_2/ZnO pada gambar 2.



Gambar 2. Difraktogram (a) TiO_2/ZnO (0°C); (b) TiO_2/ZnO (400°C); (c) TiO_2/ZnO (450°C); (d) TiO_2/ZnO (500°C); dan (e) TiO_2/ZnO (550°C)

Berdasarkan hasil analisis XRD komposit TiO_2/ZnO pada gambar 2 pola – pola difraksi yang muncul menunjukkan karakteristik TiO_2/ZnO dengan JCPDS terdapat fasa anatase, fasa rutile dan fasa brookit yang diperoleh. Dibuktikan dengan munculnya difraksi yang khas pada fasa anatase fasa rutile dan fasa brookit, terlihat pada TiO_2/ZnO (0°C) terdapat sudut 2θ menunjukkan hanya fasa anatase sudut $2\theta = 25.3572^\circ$, pada TiO_2/ZnO (400°C) terdapat 2 fasa yaitu fasa anatase sudut $2\theta = 25.0724^\circ$ dan fasa rutile sudut $2\theta = 54.8921^\circ$, pada TiO_2/ZnO (450°C) terdapat fasa 2 fasa yaitu fasa anatase sudut $2\theta = 25.1172^\circ$ dan fasa brookit sudut $2\theta = 54.0225^\circ$, pada TiO_2/ZnO (500°C) terdapat 3 fasa yaitu fasa anatase sudut $2\theta = 25.1393^\circ$, fasa rutile sudut $2\theta = 54.9508^\circ$ dan fasa brookit sudut $2\theta = 54.0662^\circ$. pada TiO_2/ZnO (550°C) terdapat 2 fasa yaitu fasa anatase sudut $2\theta = 25.2000^\circ$ dan fasa brookit $2\theta = 52.4693^\circ$. pada fasa anatase menunjukkan sudut dengan intensitas 100%. Hasil yang didapat dalam karakteristik TiO_2/ZnO dengan menggunakan JCPDS menunjukkan bahwa fasa yang didapatkan pada suhu (0°C) hanya fasa anatase, pada suhu (400°C) terdapat 2 fasa yaitu anatase dan rutile, pada suhu (450°C) terdapat 2 fasa yaitu anatase dan brookit, pada suhu (500°C) mengalami penambahan terdapat 3 fasa yaitu anatase, rutile dan brookit, pada suhu (550°C) mengalami kenaikan terdapat 2 fasa anatase dan brookit.

Peningkatan suhu kalsinasi menyebabkan meningkatnya diameter pori dan ukuran distribusi pori lebih luas [8]. Sementara itu fase anatase memiliki luas permukaan yang lebih besar dari pada fasa rutile dan brookit, bentuk sempurna fasa anatase pada pemanasan dengan kisaran suhu 550°C [12]. Oleh karena itu pada penelitian ini Semakin tinggi suhu kalsinasi maka fase anatase yang didapatkan semakin stabil.

Penggabungan komposit TiO_2 dan ZnO yang sama-sama memiliki sifat semikonduktor

sehingga meningkatkan aktifitas fotokatalis [13], serta komposit pada fasa anatase memiliki potensi yang paling besar untuk digunakan sebagai fotokatalis karena memiliki struktur kisi yang sesuai dengan aktivitas fotokatalis yang tinggi [14]. Sintesis komposit TiO₂/ZnO pada suhu kalsinasi (550°C) memberikan hasil terbaik untuk aplikasi fotokatalis.

Persamaan Debye Scherrer digunakan untuk menentukan satu nilai ukuran kristal [15]. Persamaan Debye Scherrer dirumuskan sebagai berikut :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Keterangan :

D = Ukuran kristal

K = Factor bentuk dari kristal (0,9-1)

λ = Panjang gelombang dari sinar X (1,54056 Å)

β = Nilai dari *Full Width at Half Maximum* (FWHM)

θ = Sudut difraksi dengan intensitas tinggi

Hasil ukuran kristal partikel yang diperoleh dari sintesis komposit TiO₂/ZnO yaitu pada TiO₂/ZnO (0°C) sebesar 29,4018 nm, TiO₂/ZnO (400°C) sebesar 20,9829 nm, TiO₂/ZnO (450°C) sebesar 17,6702 nm, TiO₂/ZnO (500°C) sebesar 20,3080 nm, dan TiO₂/ZnO (550°C) sebesar 29,2786 nm. Hasil yang didapatkan ukuran kristal pada komposit TiO₂/ZnO dimana bertambah tinggi suhu kalsinasi maka bertambah pula ukuran kristal yang didapat tetapi pada suhu 0°C ke suhu 400°C dan suhu 400°C ke suhu 450°C mengalami penurunan ukuran kristal. Penyebab penurunan ukuran kristal yang semakin kecil disebabkan penambahan ZnO yang dapat memperkecil ukuran agregat TiO₂ sehingga ukuran kristalnya menjadi lebih homogen [16].

KESIMPULAN

Simpulan yang didapat berdasarkan hasil penelitian yaitu:

1. Pada karakteristik menggunakan FTIR gugus fungsional komposit TiO₂/ZnO terdapat gugus fungsi OH, Ti-O dan Zn-O

2. Pada karakteristik fasa menggunakan XRD didapatkan fasa anatase pada komposit TiO₂/ZnO dan ukuran kristal komposit TiO₂/ZnO didapatkan semakin tinggi suhu kalsinasi maka semakin besar ukuran kristalnya.

DAFTAR PUSTAKA

1. Hadiyawardman. 2008. Fabrikasi Material Nanokomposit Super Kuat, Ringan dan Transparan Menggunakan Metode Simple Mixing. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*. Vol 1, No1: 14-21.
2. Linsebigler, A.L., Guangquan, L., dan Yates, J.T. 1995. *Photocatalysis on TiO₂ Surface: Principles, Mechanism and Selected Result*. Chem. Rev, Vol. 95, p. 735-758.
3. Vignesh, K, M Rajarajan, A Suganthi. 2014. Photocatalytic Degradation of Erythromycin Under Visible Light by Zink phthalocyanine Modified Titania Nanoparticles. *J.Ind, Eng, Chem* 20.3838-3833
4. Zhang, Z., and Banfield, F. 2000. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior During Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *Journal Physic Chemistry B*, Vol. 104. P. 3481-3487.
5. Rao, C. 2004. *The chemistry of Nanomaterials: synthesis, properties and application*. Volume 1 :3-527-30686-2.
6. Brinker C.J., and scherer G.W. 1990. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. San Diego: Academic press.
7. Mahltig, B., Bottcher, H., & Helfried, H. 2005. Funtionalization of Textiles by Inorganic Sol-Gel Coating. *J. Mater. Chem*. Vol.15, 4385-4398.
8. Sun, L.; Rong S.; Lanqin T.; Zhidong C. 2003. Synthesis of ZnFe₂O₄/ZnO Nanocomposites Immobilized on Graphene with Enhanced Photocatalytic Activity Under Solar Light Irradiation.

- Journal of Alloys and Compounds* 564, 55–62.
9. Tian, J., Chen, L., Yin, Y., Wang, X., Dai, J., Zhu, Z., Liu, X., & Wu, P. 2009. Photocatalyst of TiO₂/ZnO Nano Composite Film: Preparation, Characterization, and Photodegradation Activity Of Methyl Orange. *Surface and Coating Technology*, Vol. 204 No. 1, 205-214.
 10. Lim, C. S., Ryu, J. H., Kim, D. H., Cho, S. Y., & Oh, W. C. 2010. Reaction Morphology and The Effect of pH on The Preparation of TiO₂ Nanoparticles by a Sol Gel Method. *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 11 No. 6.
 11. Wang, Jianfei, Wen Mi, Jintao Tian, Jinhui Dai, Xin Wang, Xiaoyun Liu. 2013. Effect Of Calcination Of TiO₂/ZnO Composite Powder at High Temperature on Photodegradation of Methyl Orange. Composite:Part B 758-767.
 12. Ollis, D.F., Al-Elkabi. 1993. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. *Journal of Environmental Chemical Engineering (Elsevier)*. Amsterdam.
 13. Ortega, R.D., Meléndez, M, A, dan Pena, A,P, 2014. *Semiconducting properties of ZnO/TiO₂composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity*. *Electrochimica Acta* 140 541–549.
 14. Tanaka, K., Capule, M and Hisanaga, T. 1991. Effect of Crystallinity of TiO₂ on its Photocatalytic Action. *Chemical Physics Letters*, Vol. 187. p. 7376.
 15. Monshi, Ahmad., Mohammad, R. F., Mohammad, R. M., 2012. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*. Vol. 2, pp. 154-160.
 16. Haryati, Tanti, Novita, Andarini, Mellisa Ika F. 2012. Sintesis Lapis Tipis Fotokatalis TiO₂/ZnO Menggunakan Metode Sol-gel Dengan PEG (Polyethylene Glycol) sebagai Pelarut. *Jurnal ILMU DASAR*, Vol No 13.