

Pengaruh Thiourea Sebagai Sumber Doping Sulfur terhadap Sintesis Nanotitania

Nabilah Rafidiyah^{(1)*}, Posman Manurung⁽¹⁾, Pulung Karo Karo⁽¹⁾

⁽¹⁾Jurusan Fisika FMIPA Universitas Lampung, Bandar Lampung 35145

*E-mail korespondensi: nabilahrf@outlook.com

Diterima (22 Mei 2017), direvisi (29 Mei 2017)

Abstract. Sulfur-doped TiO₂ were prepared by sol gel method using thiourea as sulfur source. The amount of thiourea solutions are 0; 0.5; 1.0; 1.5 and 2 ml, respectively. Sulfur-doped TiO₂ was calcinated at 450 °C. Sulfur-doped TiO₂ and pure TiO₂ were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM). Photocatalyst tests were carried out undersunlight and UV lamp. Based on XRD characterization, the samples are anatase phase. And particle size was calculated using Scherrer equation and results of 8.94 and 12.98 nm, respectively for TBT-1.5 and TBT-0.5. TEM characterization showed that particle size of sulfur-doped TiO₂ and pure TiO₂ are 8.6 and 12.5 nm. Compared to undoped TiO₂, sulfur-doped TiO₂ has a better photocatalyst activity for degradation of remazol golden yellow under visible light.

Keywords: TiO₂, sulfur-doped, thiourea, photocatalyst, sol gel.

Abstrak. S-doping TiO₂ telah dipreparasi melalui metode sol gel menggunakan thiourea sebagai sumber sulfur. Jumlah larutan thiourea yang diberikan pada masing-masing sampel yang dibuat adalah 0; 0,5; 1,0; 1,5 dan 2 ml. Setelah dilakukan preparasi, S-doping TiO₂ dikalsinasi pada suhu 450 °C. S-doping TiO₂ dan TiO₂ murni dikarakterisasi menggunakan (X-Ray Diffraction) XRD, Transmission Electron Microscopy (TEM) dan uji fotokatalis menggunakan sinar matahari dan lampu UV. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk adalah fasa anatase dan ukuran partikel S-doping TiO₂ dan TiO₂ murni yang dihitung dari persamaan Scherrer masing-masing adalah 9,8 dan 12,98 nm. Hasil karakterisasi TEM menunjukkan bahwa ukuran partikel S-doping TiO₂ dan TiO₂ masing-masing adalah 8,6 dan 12,5 nm. Hasil uji fotokatalis menunjukkan bahwa S-doping TiO₂ disinari oleh lampu UV memiliki aktivitas fotokatalis untuk remazol golden yellow lebih baik dibandingkan TiO₂ murni.

Kata kunci. TiO₂, doping sulfur, thiourea, fotokatalis, sol gel.

PENDAHULUAN

Nanoteknologi merupakan suatu teknik memanipulasi atom, molekul atau unsur untuk menghasilkan bahan dan peralatan dengan sifat-sifat yang baru. Peranan nanoteknologi penting terhadap revolusi pada bahan sains dan teknik untuk mendapatkan material baru dengan sifat listrik, optik, magnetik dan mekanik yang unggul. Besarnya peran nanoteknologi ini digambarkan dengan cakupannya yang luas, seperti nanokimia (nanokoloid, sol-gel dan kimia kuantum), nanofisika (fisika kuantum dan photonik), sains nanomaterial (teknologi bubuk nano, unsur keramik nano, dan nanosintering), nanoelektronik

(nanomotor, nanorobot dan rangkaian terintegrasi), nanobionik (*nanobiochips* dan *nanobiorobots*) dan nanometrologi (peralatan nano, instrumentasi dan sistem informasi) [1].

Salah satu cakupan nanoteknologi yang sedang berkembang pesat adalah nanomaterial. Nanomaterial memiliki beberapa jenis, yaitu nanologam, bubuk nano, keramik nano dan polimer nano [2]. Nanomaterial yang telah banyak diproduksi secara pasaran adalah nanosilika, nanotitania, nanoaluminia, fullerenes dan tabung nano berbasis karbon atau *carbon nanotubes* (CNTs) [3].

Diantara berbagai jenis nanomaterial, titanium dioksida (TiO₂) atau nanotitania

merupakan salah satu bahan yang sedang dikembangkan. Nanotitania telah banyak diterapkan dalam berbagai bidang sebagai pemurnian air, sel solar [4], anti bakteri [5] dan yang paling banyak digunakan sebagai fotokatalis [6]. Titanium dioksida memiliki tiga bentuk polimorf yaitu rutil, anatase dan brookite. Fasa rutil secara termodinamik lebih stabil daripada anatase, struktur rutil terlihat menjadi stabil secara termodinamik di bawah kondisi pellet, walaupun dalam eksperimen termodinamik menunjukkan bahwa anatase dapat menjadi lebih stabil daripada rutil ketika kristalnya hanya beberapa nanometer. Fasa anatase adalah bentuk metastabil dan apabila diberi perlakuan pemanasan dapat bertransformasi menjadi rutil. Pada tekanan dan temperatur ruangan untuk sistem makrokristalin, fasa rutil secara termodinamik lebih stabil apabila dibandingkan dengan anatase dan brookite, tetapi kestabilan termodinamik bergantung pada ukuran partikel yang berkontribusi terhadap energi bebas permukaan [7]. Sebagai bahan fotokatalis, nanotitania banyak dipakai karena harganya murah, stabil dan tidak beracun. Saat ini, fotokatalis nanotitania telah digunakan untuk pembersihan udara (*air cleaning*), penjernihan air (*water purification*), anti tumor, material membersihkan-diri (*self-cleaning*) [8], sel matahari peka warna atau *dye-sensitized solar cells* (DSSC) [9], pewarna putih [10] dan anti pengaburan [11].

Dalam pemanfaatan nanotitania dengan fase anatase, khususnya sebagai fotokatalis, sinar matahari yang dapat berperan hanya sekitar 4%. Hal ini dikarenakan celah energi anatase adalah 3,2 eV [12]. Untuk memanfaatkan nanotitania sebaik mungkin, dapat dilakukan berbagai metode untuk mengecilkan celah pita, salah satunya adalah doping. Doping merupakan suatu proses yang digunakan untuk memodifikasi konduktivitas suatu bahan. Terdapat berbagai macam dopan dalam

nanoteknologi dan semikonduktor antara lain N [13], C [14], S [15] dan F [16].

Penelitian ini dilakukan doping terhadap nanotitania dengan menggunakan sulfur. Sulfur adalah unsur kimia non logam yang memiliki simbol S dan nomor atom 16. Sulfur telah banyak digunakan sebagai dopan nanotitania seperti pada penelitian yang dilakukan oleh [17] yang menggunakan tetrabutyl titanate (98%) sebagai bahan prekursor dan alkohol (99,7%) sebagai bahan pelarut dihasilkan bahwa nanotitania dengan kadar sulfur sebesar 1,21 % menunjukkan sifat fotoabsorpsi yang lebih baik dibandingkan dengan titania murni. Selain itu, rata-rata ukuran nanotitania yang didoping sulfur lebih kecil, yaitu sebesar 9,73 nm dibandingkan dengan nanotitania murni yang berukuran 17,36 nm, hal ini menjelaskan bahwa aktivitas fotokatalisis nanotitania yang didoping sulfur untuk fotodegradasi *L-acid* lebih baik dibandingkan dengan nanotitania murni. Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan untuk mempelajari bagaimana pengaruh thiourea sebagai sumber doping sulfur untuk sintesis nanotitania yang dengan bahan dasar titanium butoksida terhadap aktivitas fotokatalis nanotitania.

METODE PENELITIAN

Pembuatan bubuk S-doping nanotitania dilakukan dengan mensintesis hasil pencampuran antara butanol, titanium butoksida 97%, HCl 37% dan thiourea 99% dengan komposisi tertentu dengan menggunakan metode sol-gel. Dalam hal ini titanium butoksida berfungsi sebagai prekursor, butanol berfungsi sebagai pelarut dan thiourea berfungsi sebagai sumber doping sulfur. Proses sintesis ini dilakukan dengan membuat dua larutan, yaitu larutan titania dan larutan thiourea. Larutan thiourea mengandung 7,612 gr bubuk thiourea yang dilarutkan dalam 100 ml akuabides. Larutan titanium dioksida

mengandung 10 ml titanium butoksida yang dilarutkan setetes demi tetes ke dalam 80 ml butanol yang kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Setelah itu menambahkan HCl sebanyak 0,5 ml dan melanjutkan pengadukan selama 30 menit. Lalu menambahkan larutan thiourea dengan komposisi masing-masing sampel sebesar 0; 0,5; 1,0; 1,5 dan 2 ml. **Tabel 1** menunjukkan variasi komposisi sampel.

Pengadukan kembali dilanjutkan selama 12 jam sehingga diketahui perbedaan dari kelima sampel. Setelah ketiga bahan tercampur dilakukan pengeringan dengan menggunakan oven pada suhu $\sim 80^\circ\text{C}$ selama 24 jam. Setelah itu dilakukan kalsinasi pada suhu 450°C selama 10 jam. Kemudian kelima sampel digerus dengan menggunakan mortar akik hingga menjadi bubuk halus nanotitania dan dilakukan karakterisasi XRD dan TEM serta uji fotokatalis menggunakan remazol *golden yellow* 10ppm sebagai polutannya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

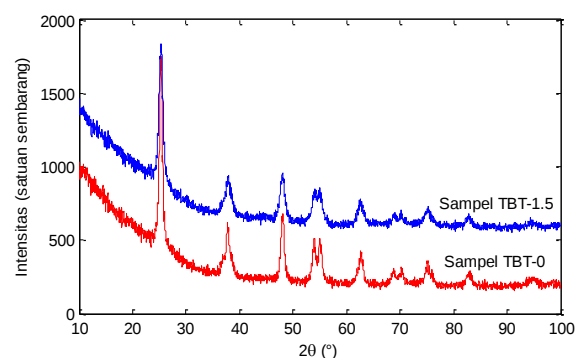
Analisis XRD

Gambar 1 memperlihatkan hasil XRD dari sampel TBT-0 dan TBT-1.5. Pola XRD dari sampel TBT-0 dan TBT-1.5 menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk adalah fasa anatase. Terdapat tiga puncak tertinggi teridentifikasi pada sudut difraksi $25,26^\circ$; $37,78^\circ$ dan $48,16^\circ$ dengan posisi hkl masing-masing sebagai berikut (101), (004) dan (200) untuk sampel TBT-0. Sedangkan

untuk sampel TBT-1.5 terdapat tiga puncak tertinggi pada sudut difraksi $25,39^\circ$; $37,72^\circ$ dan $53,81^\circ$ dengan posisi hkl masing-masing sebagai berikut (101), (004) dan (200). Pola XRD dari sampel TBT-0 dan TBT-1.5 menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk adalah fasa anatase.

Hal ini juga didukung dengan mencocokkan hasil analisis pola XRD dengan menggunakan data standar JCPDS 21-1272 menggunakan perangkat lunak PCPDFWIN versi 1.3 JCPDS-ICDD 1997. Ukuran partikel rata-rata yang dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrer untuk sampel TBT-0 atau TiO_2 murni adalah 12,98 nm dan sampel TBT-1.5 atau S-doping nanotitania adalah 8,94 nm.

Untuk mengetahui nilai parameter sel, sudut sel dan *preferred orientation*, dilakukan analisis kuantitatif dengan menggunakan metode Retveld. Adapun perangkat lunak yang digunakan untuk menghaluskan adalah Rietica. Data kristal yang digunakan sebagai input adalah model yang digunakan oleh Djerdj dan Tonejc [18].



Gambar 1. Hasil XRD sampel TBT-0 dan TBT-1.5

Tabel 1. Variasi komposisi sampel

Sampel	Titanium butoksida (ml)	Butanol (ml)	Thiourea (ml)	Perbandingan mol ($\text{TiO}_2 : \text{S}$)
TBT-0	10	80	0	-
TBT-0.5	10	80	0,5	1:0,0178
TBT-1.0	10	80	1	1:0,0357
TBT-1.5	10	80	1,5	1:0,0536
TBT-2.0	10	80	2	1:0,0714

Plot keluaran penghalusan sampel TBT-0 ditunjukkan pada **Gambar 2a**. Pola tersebut menunjukkan bahwa penghalusan difraktogram XRD sampel TBT-0 sudah memadai. Hal ini dapat dilihat berdasarkan bahwa selisih antara data pengamatan dan hasil perhitungan relatif kecil, yaitu 1,052. Dari proses penghalusan ini didapatkan bahwa sampel TBT-0 berfasa anatase dengan parameter sel ($a = b = 3,7841 \text{ \AA}$ dan $c = 9,5072 \text{ \AA}$), sudut sel ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), volum sel sebesar 136,14, jumlah formula per unit sel (Z) adalah 4 dan posisi atom Ti dan O ($x = 0, y = 0,25, z (\text{Ti}) = 0,375$ dan $z (\text{O}) = 0,168$). Nilai-nilai ini mendekati parameter penghalusan yang dilakukan oleh Djredj dan Tonejc [18].

Data analisis XRD dari sampel TBT-1.5 juga dianalisis menggunakan metode Rietveld dan data kristal yang digunakan adalah model yang digunakan oleh Djredj dan Tonejc [18]. Plot keluaran penghalusan sampel TBT-1.5 ditunjukkan pada **Gambar 2b**. Pola tersebut menunjukkan bahwa penghalusan difraktogram XRD sampel TBT-1.5 sudah memadai. Hal ini dapat dilihat berdasarkan bahwa selisih antara data pengamatan dan hasil perhitungan relatif kecil, yaitu 1,066.

Dari proses penghalusan ini didapatkan bahwa sampel TBT-1.5 memiliki fasa anatase dengan parameter sel ($a = b = 3,7904 \text{ \AA}$ dan $c = 9,4938 \text{ \AA}$), sudut sel ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), volum sel sebesar 136,40, jumlah formula per unit sel (Z) adalah 4 dan posisi atom Ti dan O ($x = 0, y = 0,25, z (\text{Ti}) = 0,375$ dan $z (\text{O}) = 0,168$). Nilai-nilai ini mendekati parameter penghalusan yang dilakukan oleh Djredj dan Tonejc [18].

Analisis TEM

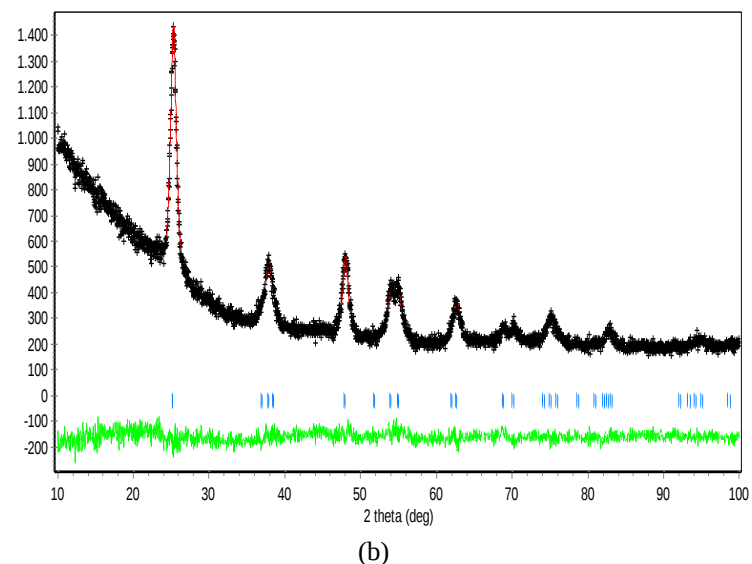
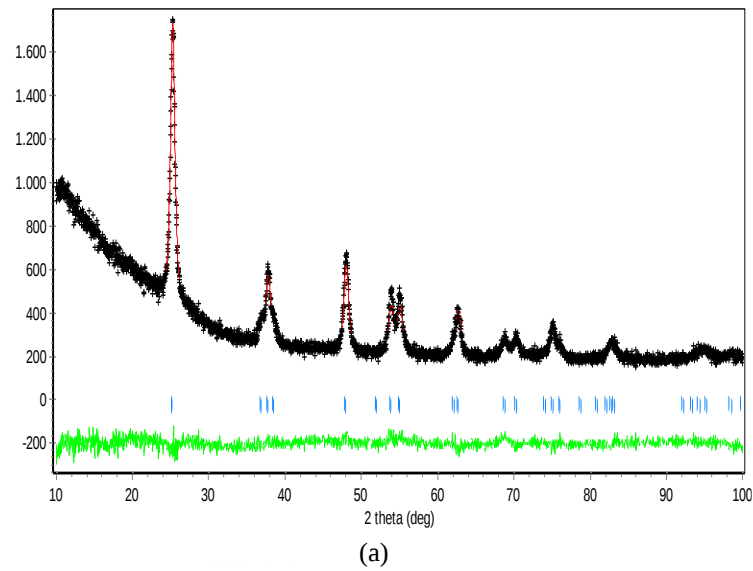
Gambar 3 menunjukkan hasil foto TEM dari sampel TBT-0 atau TiO_2 murni (**Gambar 3a**) dan TBT-1.5 atau S-doping TiO_2 (**Gambar 3b**). Rata-rata ukuran partikel TiO_2 murni adalah 12,5 nm dan

rata-rata ukuran partikel S-doping TiO_2 adalah 8,6 nm. Selain itu, terjadi adhesi nanopartikel pada sampel TBT-1.5. Adhesi nanopartikel ini mengakibatkan meningkatnya jumlah pori-pori dan menurunnya ukuran partikel.

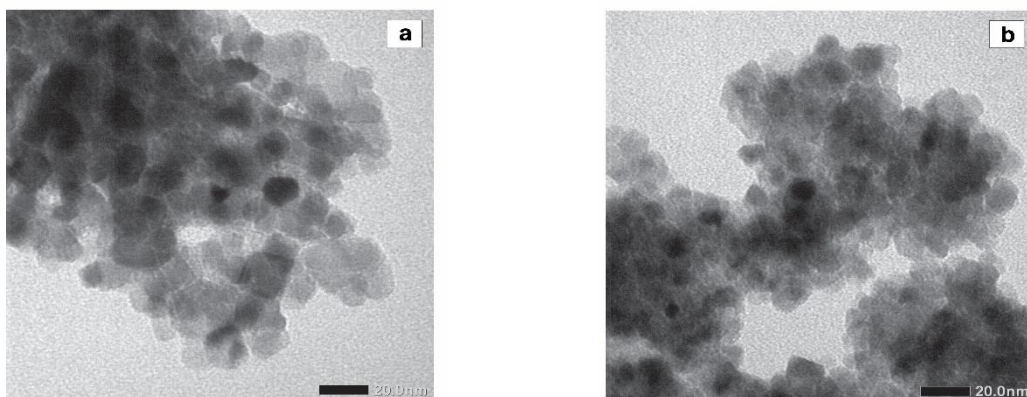
Berdasarkan hasil perhitungan ukuran partikel menggunakan data analisis XRD dan hasil pengukuran ukuran partikel menggunakan hasil foto TEM, ukuran partikel baik untuk sampel TBT-0 maupun TBT-1.5 memiliki hasil yang konsisten. Dengan demikian, kedua sampel sudah dapat dipastikan sebagai nanomaterial.

Uji Fotokatalis

Gambar 4 menunjukkan hasil uji fotokatalis pada sampel TBT-0, TBT-0.5, TBT-1.0, TBT-1.5 dan TBT-2.0 di bawah lampu UV dan di bawah sinar matahari. Nilai absorbansi menurun seiring lamanya waktu penyinaran. **Gambar 5** dan **Gambar 6** menunjukkan grafik nilai absorbansi pada panjang gelombang maksimum terhadap lama waktu penyinaran di bawah lampu UV dan sinar matahari. Hal ini mengindikasikan bahwa terjadinya proses fotodegradasi S-doping TiO_2 . Aktivitas fotokatalis terbaik di bawah lampu UV dan sinar matahari secara berturut-turut adalah sampel TBT-1.5 dan TBT-0.5. Hal ini dapat dilihat dari nilai absorbansi dari TBT-1.5 dan TBT-0.5 pada lama waktu penyinaran 50 menit, yakni 0,111 dan 0,173. Rendahnya nilai absorbansi juga mengindikasikan bahwa konsentrasi larutan remazol *golden yellow* berkurang karena adanya aktivitas fotokatalis yang tinggi dari TBT-1.5 dan TBT-0.5, dimana kedua sampel merupakan S-doping TiO_2 . Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa aktivitas fotokatalis S-doping TiO_2 lebih baik dibandingkan TiO_2 murni.

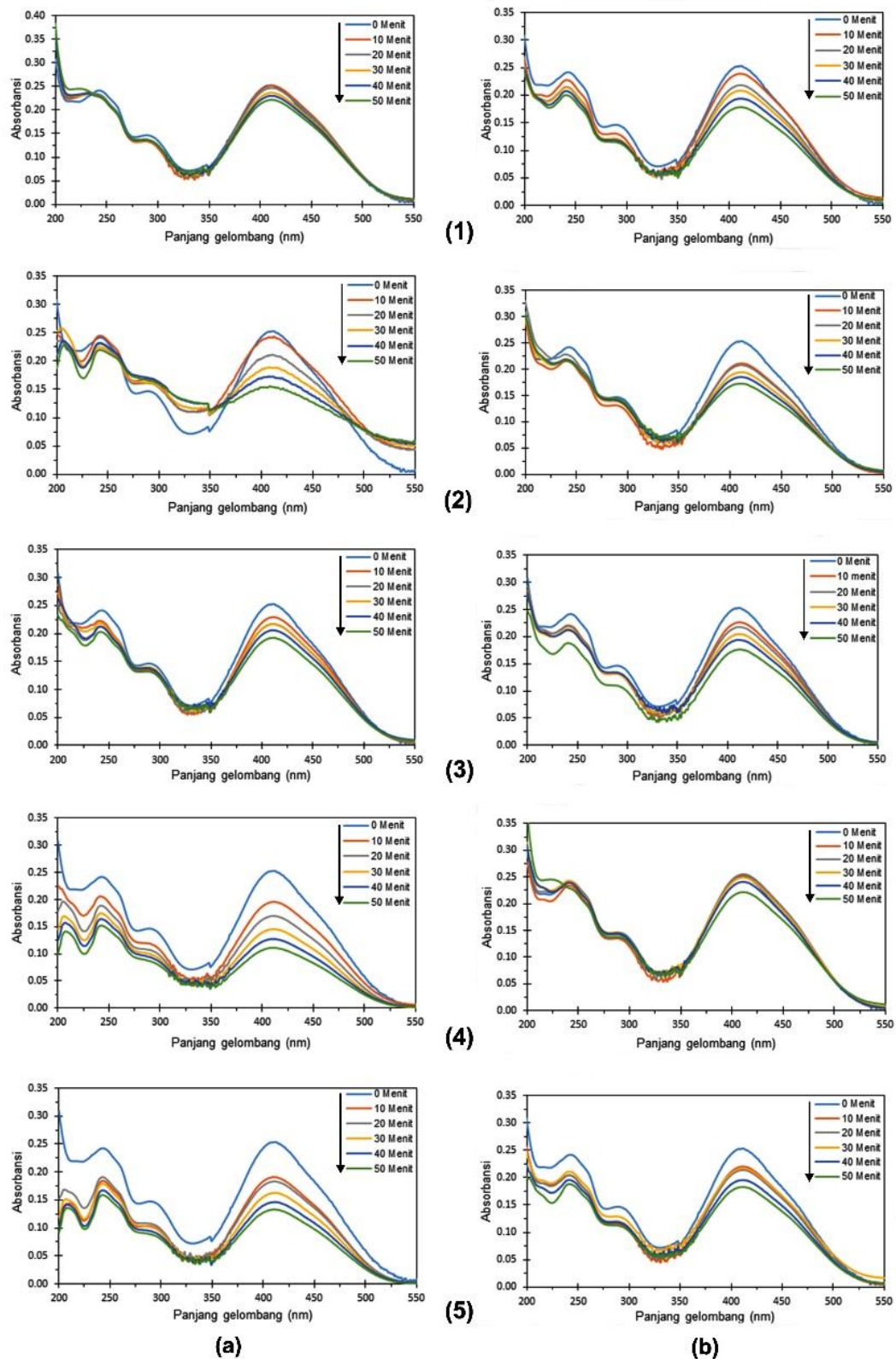


Gambar 2. Plot keluaran penghalusan sampel (a) TBT-0 (b) TBT-1.5. Warna hitam menunjukkan data pengamatan, warna merah menunjukkan hasil perhitungan, warna hijau menunjukkan selisih antara data pengamatan dan hasil perhitungan dan warna biru menunjukkan titik puncak hkl.

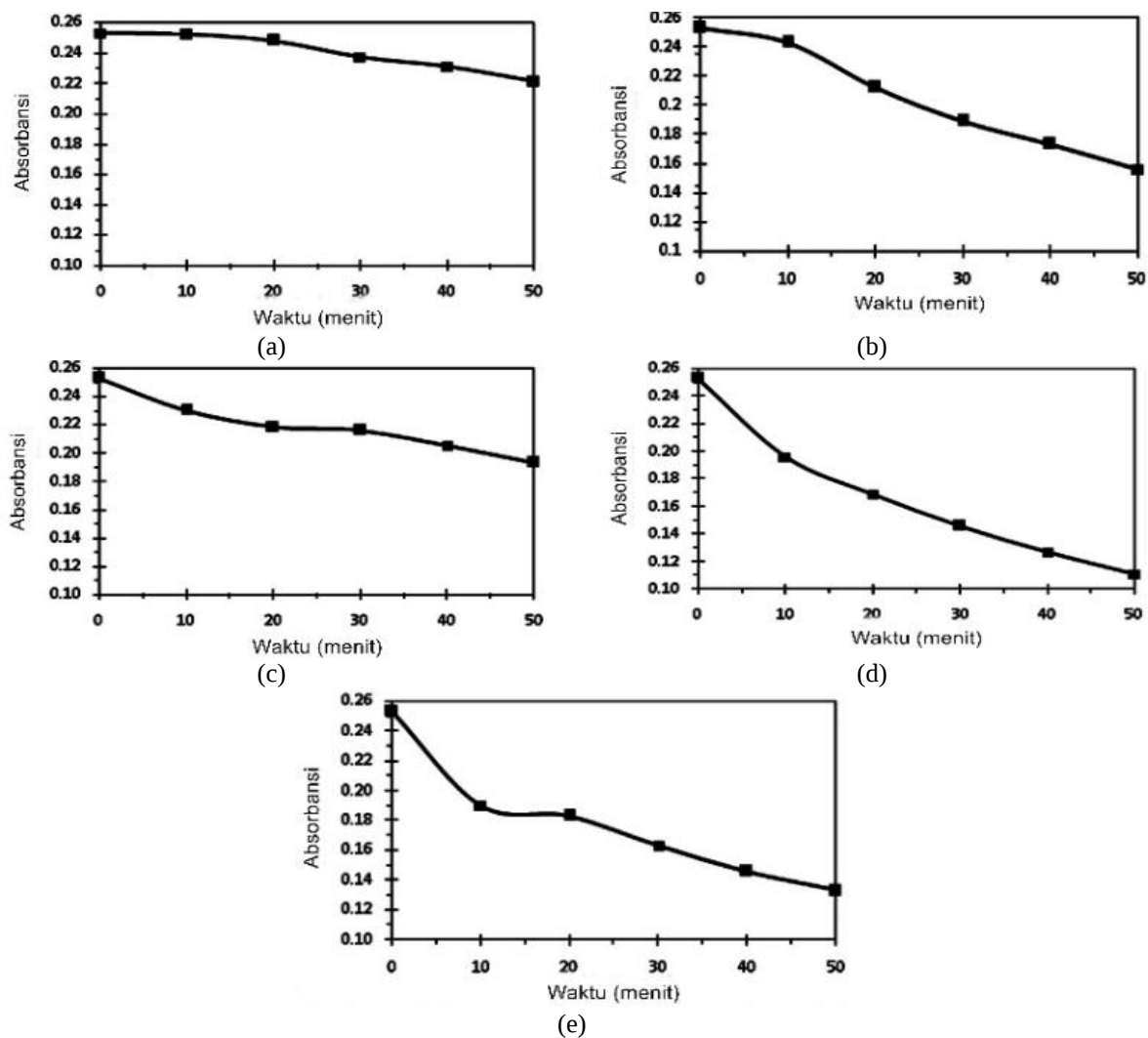


Gambar 3. Hasil TEM: (a) TBT-0 dan (b) TBT-1.5

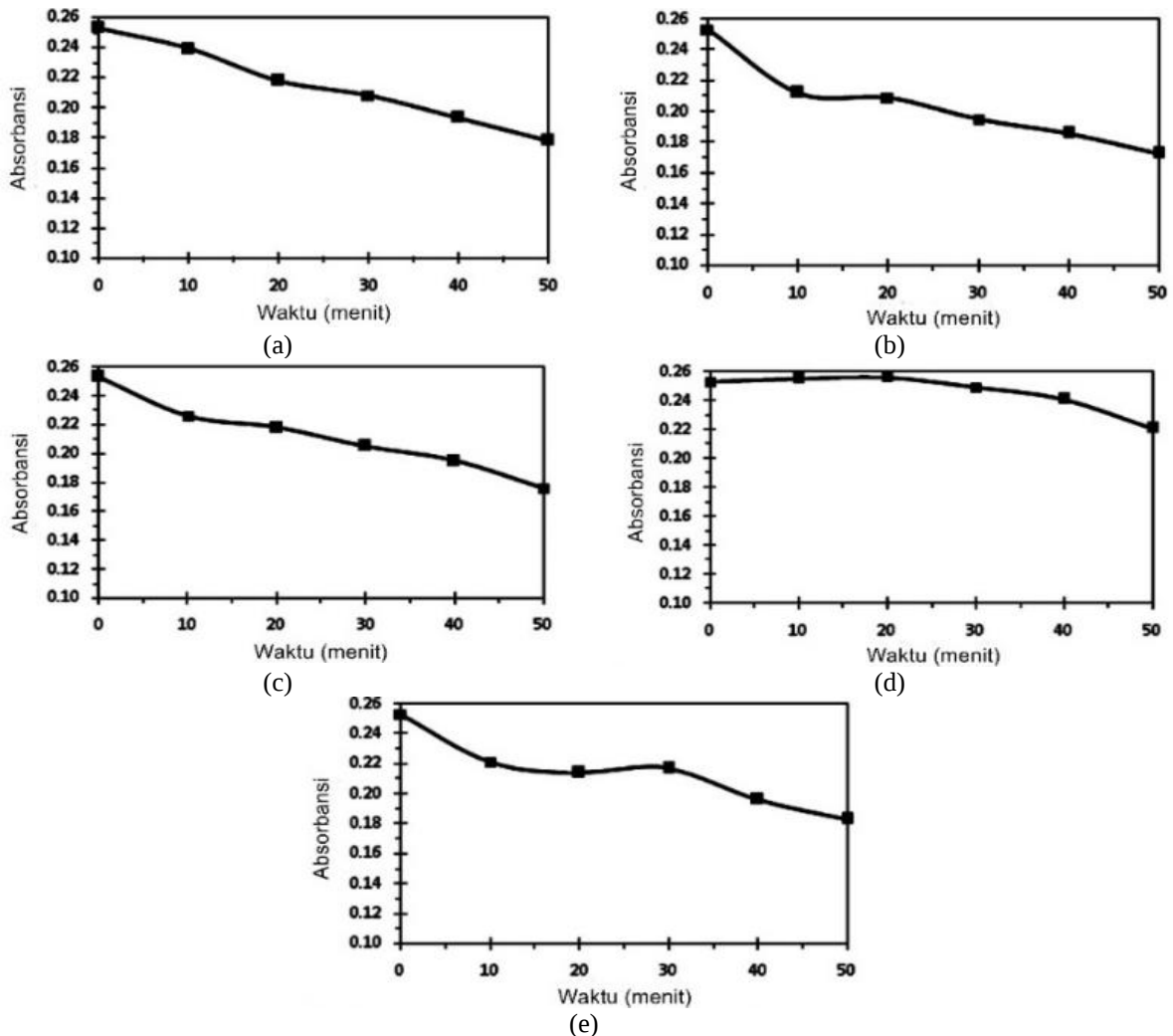
Rafidiyah dkk: Pengaruh Thiourea Sebagai Sumber Doping Sulfur Terhadap Sintesis Nanotitania



Gambar 4. Hasil pengulasan spektrofotometri UV-Vis: (1) TBT-0; (2) TBT-0.5; (3) TBT-1.0; (4) TBT-1.5 dan (5) TBT-2.0 terhadap absorbansi (a) di bawah lampu UV dan (b) di bawah sinar matahari.



Gambar 5. Nilai absorbansi larutan remazol *golden yellow* di lampu UV: (a) TBT-0; (b) TBT-0.5; (c) TBT-1.0; (d) TBT-1.5 dan (e) TBT-2.0 pada panjang gelombang maksimum.



Gambar 6. Nilai absorbansi larutan remazol *golden yellow* di sinar matahari: (a) TBT-0; (b) TBT-0.5; (c) TBT-1.0; (d) TBT-1.5 dan (e) TBT-2.0 pada panjang gelombang maksimum.

KESIMPULAN

FasaS-doping TiO_2 dan TiO_2 yang dipreparasi melalui metode sol gel dan dikalsinasi pada suhu 450°C adalah fasa anatase. Ukuran partikel TiO_2 murni dan S-doping TiO_2 melalui perhitungan dari hasil XRD masing-masing adalah 12,98 dan 9,8 nm. Sedangkan ukuran partikel TiO_2 dan S-doping TiO_2 melalui pengukuran dari hasil foto TEM masing-masing adalah 12,5 dan 8,6 nm. Dengan demikian, dapat dipastikan bahwa kedua sampel merupakan nanomaterial karena memiliki ukuran partikel dalam skala nanometer dan hasil perhitungan ukuran partikel menggunakan data analisis XRD dan hasil pengukuran

dengan hasil foto TEM yang konsisten. Aktivitas fotokatalis maksimum terjadi pada sampel TBT-1.5 ketika disinari di bawah lampu UV dan pada sampel TBT-0.5 ketika disinari di bawah sinar matahari.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih Universitas Negeri Padang untuk uji XRD, Universitas Gadjah Mada untuk uji TEM dan Laboratorium Kimia Analitik Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung untuk uji spektrofotometri UV-Vis.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] V. Pokropivny, I. Hussainova, S. Vlassov, A. Pokropivny, and R. Lohmus, *Introduction To Nanomaterials and Nanotechnology*. Tartu: Tartu University Press, 2007.
- [2] J. Morris and J. Willis, *U . S . Environmental Protection Agency*. Washington: United States Environmental Protection Agency, 2005.
- [3] C. Lauterwasser, *Opportunities and risks of Nanotechnologies*. Munchen: Allianz AC, 2006.
- [4] Y. F. You, C. H. Xu, S. S. Xu, S. Cao, J. P. Wang, Y. B. Huang, and S. Q. Shi, "Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol – gel method," *J. Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 8659–8666, 2014.
- [5] M. Wong, D. Sun, and H. Chang, "Bactericidal Performance of Visible-Light Responsive Titania Photocatalyst with Silver Nanostructures," *J. Plos One*, vol. 5, no. 4, 2010.
- [6] K. Nakata and A. Fujishima, "Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews TiO₂ photocatalysis: Design and applications," *J. Photochem. Photobiol.*, vol. 13, pp. 169–189, 2012.
- [7] S. Agustin, Ella. Kiswanti, Dwi. Pratapa, "Sintesis Titanium Dioksida (TiO₂) Menggunakan Metode Logam-Terlarut Asam," *J. Sains dan Seni Pomits*, vol. 3, no. 2, pp. 18–21, 2013.
- [8] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- [9] J. Huberty and H. Xu, "Kinetics study on phase transformation from titania polymorph brookite to rutile," *J. Solid State Chem.*, vol. 181, pp. 508–514, 2008.
- [10] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, 2005.
- [11] S. Sinha, N. Gabriela, T. Orozco, D. Susana, and A. Ramírez, "Effect of surfactant on TiO₂ / UV mediated heterogeneous photocatalytic degradation of DDT in contaminated water," *J. Clean Technol.*, vol. 4, pp. 273–276, 2009.
- [12] N. N. Binitha, Z. Yaakob, and R. Resmi, "Influence of synthesis methods on zirconium doped titania photocatalysts," *J. Chem.*, vol. 8, no. 1, pp. 182–187, 2010.
- [13] X. F. Lei, X. X. Xue, H. Yang, C. Chen, and X. Li, "Applied Surface Science Effect of calcination temperature on the structure and visible-light photocatalytic activities of (N , S and C) co-doped TiO₂ nano-materials," *J. Appl. Surf Sci.*, vol. 332, pp. 172–180, 2015.
- [14] L. Mai, C. Huang, D. Wang, Z. Zhang, and Y. Wang, "Applied Surface Science Effect of C doping on the structural and optical properties of sol – gel TiO₂ thin films," *J. Appl. Surf Sci.*, vol. 255, pp. 9285–9289, 2009.
- [15] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, and M. Matsumura, "Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light," *J. Appl. Catal.*, vol. 265, pp. 115–121, 2004.
- [16] E. Fakhrutdinova, A. Shabalina, and E. Sudareva, "Synthesis of TiO₂ and F-DopingTiO₂ Powders Via 'Reverse' Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide," *J. Adv. Mater. Res.*, vol. 1085, pp. 95–100, 2015.

- [17] Y. Wang, J. Li, P. Peng, T. Lu, and L. Wang, "Applied Surface Science Preparation of S-TiO₂ photocatalyst and photodegradation of L-acid under visible light," *J. Appl. Surface Sci.*, vol. 254, pp. 5276–5280, 2008.
- [18] I. Djerdj and A. M. Toney, "Structural investigations of nanocrystalline TiO₂ samples," *J. Alloys Compd.*, vol. 413, no. 37, pp. 159–174, 2006.