



## Pengaruh Waktu Penambahan Doping Sulfur terhadap Luas Permukaan dan Struktur Kristal Nanotitania Menggunakan Metode Sol Gel

Anggi Puspita Dewi<sup>a</sup>, Posman Manurung<sup>b</sup>, dan Syafridi<sup>c</sup>

Jurusan Fisika, Universitas Lampung, Bandar Lampung, Indonesia, 35141

### Article Information

#### Article history:

Received January 10th, 2021

Received in revised form April 10th, 2021

Accepted May 17th, 2021

#### Keywords:

Doping sulfur, SAA, titania, XRD.

### Abstract

Synthesis of sulfur doping titania (S- TiO<sub>2</sub>) was carried out by the sol-gel method. Titanium isopropoxide (TTIP), tween-80, isopropanol and sulfur acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) as a source of sulfur doping are used as the main ingredients. This study aims to determine the effect of variations in the addition of sulfur doping during 0, 30, 60, 90, and 120 minutes using injection pumps on the formation of crystal structure and surface area. Titania powder was calcined at 450 °C for 5 hours. S-doping TiO<sub>2</sub> was characterized using x-ray diffraction (XRD) and surface area analyzer (SAA). The XRD test results showed that the phase obtained was the anatase phase for all samples while the results from the SAA showed that the S-02 sample obtained a surface area value of 95, 310 m<sup>2</sup> / g and the results of the calculation of the particle size of the S-02 sample obtained a value of 10.17 nm this is in accordance with the theory, the smaller the particle size obtained, the greater the surface area.

### Informasi Artikel

#### Proses artikel:

Diterima 10 Januari 2021

Diterima dan direvisi dari 10 April 2021

Accepted 17 mei 2021

#### Kata kunci:

Doping sulfur, SAA, titania, XRD.

### Abstrak

Sintesis titania doping sulfur (S-TiO<sub>2</sub>) dilakukan melalui metode sol-gel. Titanium isopropoksida (TTIP), tween-80, isopropanol dan asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sebagai sumber doping sulfur digunakan sebagai bahan utama. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh variasi waktu penambahan doping sulfur selama 0, 30, 60, 90 dan 120 menit menggunakan pompa injeksi terhadap pembentukan struktur kristal dan luas permukaan. Serbuk titania dikalsinasi pada suhu 450 oC selama 5 jam. S-doping TiO<sub>2</sub> dikarakterisasi menggunakan x-ray diffraction (XRD) dan surface area analyzer (SAA). Hasil pengujian XRD menunjukkan bahwa fasa yang diperoleh yaitu fasa anatase untuk semua sampel sedangkan hasil dari SAA menunjukkan bahwa pada sampel S-02 memperoleh nilai luas permukaan 95, 310 m<sup>2</sup>/g dan hasil perhitungan ukuran partikel sampel S-02 memperoleh nilai sebesar 10,17 nm hal ini sesuai dengan teori dimana, semakin kecil ukuran partikel yang diperoleh maka luas permukaannya akan semakin besar.

## 1. Pendahuluan

Nanoteknologi pertama kali dikenalkan oleh Richard Feynman dalam kuliahnya pada tahun 1959. Nanoteknologi adalah pembelajaran pada struktur yang sangat kecil berukuran 0,1 sampai 100 nm, berdasarkan penelitian sebelumnya sifat-sifat nano berbeda antara lain: sensitivitas suhu tinggi, luas permukaan besar dan listrik rendah (Yang & Tighe, 2013). Istilah nano berasal dari bahasa Yunani yaitu nanos yang berarti kurcaci. Secara harfiah, kata nano berarti sangat kecil atau ukuran mini (Nikalje, 2015), selain itu nanoteknologi juga memiliki peran penting dalam bidang nanomaterial, nanofisika, nanokimia, nanoelektronik dan nanometrologi.

Nanomaterial memiliki berbagai jenis, salah satunya yaitu titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>). TiO<sub>2</sub> adalah salah satu material semikonduktor oksida dari titanium yang dikenal dengan nama titania atau titanium oksida. TiO<sub>2</sub> mempunyai tiga jenis kristal utama yaitu rutil (tetragonal), anatase (tetragonal) dan brokrite (ortorhombik) (Landmann et al., 2012). Nanotitania telah banyak digunakan dalam berbagai penelitian sebagai, kawat nano, serat nano, nanokeramik dan nanosilika (Arivalagan et al., 2011).

\* Corresponding author.

E-mail address: (a\*) [anggi.puspita002@gmail.com](mailto:anggi.puspita002@gmail.com), (b) [posman65@unila.ac.id](mailto:posman65@unila.ac.id), (c) [syafridifisikamipa@gmail.com](mailto:syafridifisikamipa@gmail.com)

Keunggulan dari  $\text{TiO}_2$  yaitu: mempunyai celah pita energi yang besar (3,2 eV untuk fasa anatase dan 3,0 eV untuk fasa rutile), sehingga banyak terjadinya eksitasi elektron kedalam pita konduksi dan pembentukan *hole* pada pita valensi saat di inkubasi cahaya ultraviolet (Wang et al., 2015).

Manfaat dari nanotitania yaitu untuk, pemurnian air, sel surya (You et al., 2014) dan pelindung kayu (Chawengkijwanich & Hayata, 2009). Peneliti banyak melakukan modifikasi terhadap nano  $\text{TiO}_2$ , tidak hanya senyawa murninya yang digunakan tetapi juga diberikan perlakuan diantaranya dengan menambahkan doping pada  $\text{TiO}_2$ . Doping diberikan pada suatu unsur atau senyawa dengan tujuan menghasilkan katalis baru dan aktif dibawah cahaya tampak. Terdapat berbagai macam bahan doping dalam nanoteknologi antara lain nitrogen (Darzi et al., 2012), karbon (Mai et al., 2009), sulfur (Park et al., 2013) dan flour (Elena et al., 2015).

Penelitian mengenai modifikasi nanopartikel  $\text{TiO}_2$  dan aplikasinya sudah dikembangkan dengan berbagai metode, salah satunya adalah metode sol-gel. Metode sol-gel banyak digunakan dalam mempersiapkan material oksida logam karena dapat menghasilkan partikel berukuran nano (Laokul et al., 2011). Proses sol gel memiliki beberapa keuntungan seperti sifat homogenitas, struktur mikro yang dapat dikontrol dan proses pembuatannya mudah (Alphonse & Varghese, 2010).

Penelitian yang dilakukan Fadilah telah membuktikan bahwa penambahan sulfur secara perlahan pada  $\text{TiO}_2$  dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis dan menurunkan ukuran partikel  $\text{TiO}_2$ . Sehingga pada penelitian ini dilakukan modifikasi  $\text{TiO}_2$  doping sulfur dengan variasi laju injeksi doping sulfur dari  $\text{H}_2\text{SO}_4$  menggunakan pompa injeksi untuk melihat pengaruh laju injeksi doping sulfur terhadap struktur kristal dan luas permukaan nanotitania menggunakan metode sol-gel (Fadilah et al., 2016).

## 2. Metode Penelitian

Alat yang digunakan pada penelitian yaitu mikropipet (0-10 ml), pompa injeksi, suntikan dan kabel, *magnetic stirrer*, mortar dan pastel, oven, gelas ukur, gelas sampel, aluminium foil, batang pengaduk, neraca, spatula kaca, masker dan sarung tangan.

Sintesis dilakukan menggunakan metode sol gel dengan variasi injeksi selama 0, 30, 60, 90 dan 120 menit, melalui pencampuran antara tween-80 berfungsi sebagai surfaktan, titanium isopropoksida berfungsi sebagai sumber titania, *isopropyl alcohol* berfungsi sebagai pelarut, dan asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sebagai sumber doping sulfur. Sebelum melakukan pembuatan sampel, terlebih dahulu membuat larutan HCL dan air deionisasi dengan konsentrasi 10% dalam ember tertutup. Mencuci gelas sampel beserta tutupnya, batang pengaduk dan gelas ukur. Kemudian merendamnya dalam larutan HCL selama  $\pm 5$  jam. Setelah itu diangkat dan dikeringkan dalam oven selama 10 menit. Jumlah sampel yang dipreparasi dalam penelitian ini sebanyak 5 sampel. Masing-masing sampel diberi perlakuan yang sama dengan variasi laju penambahan doping yang dilakukan dengan menggunakan pompa injeksi kecuali, pada sampel pertama penambahan doping dilakukan secara manual dengan menggunakan mikropipet.

Proses sintesis ini dilakukan dengan terlebih dahulu menimbang tween-80 menggunakan neraca digital. Komposisi dan variasi laju injeksi setiap sampel pada penelitian ini dapat dilihat pada **Tabel 1**. Selanjutnya tween-80 diaduk selama 3 menit dan diberi isopropanol. Pengadukan dilanjutkan selama 10 menit, setelah itu proses penambahan titanium isopropoksida menggunakan mikropipet secara *dropwise* pipet tidak boleh dibiarkan terlalu lama bersentuhan dengan udara ketika sedang memindahkan titanium isopropoksida, hal tersebut dikarenakan sifat titanium isopropoksida yang mudah berubah menjadi padatan putih seperti salju ketika terlalu lama bersentuhan dengan udara dan melakukan pengadukan kembali selama 20 menit. Pada saat penambahan doping sulfur, pengadukan dilakukan selama 12 jam. Hal ini agar sampel yang diperoleh lebih homogen maka diperoleh gel basah S-TiO<sub>2</sub>.

**Tabel 1.** Variasi laju injeksi doping sulfur pada setiap sampel

Sampel	Tween-80 (gram)	i-PrOH (ml)	TTIP (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M (ml)	Laju injeksi doping (menit)
S-01	8	80	6,8	4	-
S-02	8	80	6,8	4	30
S-03	8	80	6,8	4	60
S-04	8	80	6,8	4	90
S-05	8	80	6,8	4	120

Proses berikutnya yaitu pemanasan sampel, dimana setiap sampel diberikan perlakuan yang sama. Pemanasan sampel dilakukan secara bertahap, mula-mula sampel dimasukkan ke dalam oven pada suhu awal yaitu 80°C sampai 200°C dengan waktu pemanasan  $\pm 24$  sampai 48 jam untuk menghilangkan kadar air dalam sampel. Hasil sampel yang diperoleh yaitu gel kering S-TiO<sub>2</sub> berbentuk serbuk, dilanjutkan dengan proses kalsinasi. Mula-mula suhu diatur dari suhu kamar 25°C sampai 250°C dengan kecepatan  $\pm 4^\circ\text{C}/\text{menit}$  lalu ditahan secara konstan pada suhu 250°C selama 2 jam. Kemudian suhu dinaikkan dari 250°C ke 450°C dengan kecepatan  $\pm 3^\circ\text{C}/\text{menit}$  lalu ditahan secara konstan selama 5 jam, untuk menghilangkan zat-zat yang tidak dibutuhkan dalam bubuk sampel S-TiO<sub>2</sub>. Bubuk tersebut kemudian digerus menggunakan mortar akik selama  $\pm 30$  menit agar sampel mudah untuk diamati. Kemudian sampel dikarakterisasi menggunakan XRD dan SAA.

Prinsip kerja dari karakterisasi XRD yaitu meletakkan sampel pada sampel *holder* dan meratakannya menggunakan kaca. Setelah itu sampel diletakkan ke dalam difraktometer, kemudian dilakukan penembakan dengan sinar-X dan mengatur sudut  $2\theta$  dan variabel-variabel yanglainnya. Pengujian siap dimulai dengan menekan tombol *star* pada menu komputer.

Hasil pengukuran yang diperoleh dalam bentuk *softfile* yang dapat disimpan dalam bentuk *excel*. Selanjutnya data yang diperoleh akan diolah menggunakan *software* PCPDFWIN untuk mengetahui fasa yang terkandung dalam sampel. Kemudian dilanjutkan dengan penghalusan data menggunakan perangkat lunak *rietveld* dengan metode *rietveld*.

Prinsip kerja dari karakterisasi SAA yaitu persiapan alat dengan cara kabel disambungkan pada sumber tegangan dan pastikan semua kabel dan komputer tersambung, kemudian vakum dinyalakan, tekan tombol *power* dan nyalakan komputer, kemudian preparasi sampel menimbang sampel yang akan diuji dan memasukkannya dalam sampel *cell* yang bersih. Menyalakan mantel pemanas dan mengatur temperaturnya. Setelah *load* menu *degass* menekan tombol ESC untuk mengatur kecepatan keluarnya gelembung gas, 3-5 gelembung/detik. Masukkan *metal flow tube* dalam sampel, dan tunggu hingga tidak ada uap yang keluar. Kemudian matikan mantel pemanas. Proses selanjutnya analisis sampel dengan cara sampel sel dimasukan ke dalam batang kuarsa kemudian diatur pada *holder*, kemudian menuangkan nitrogen cair kedalam dewar dan mengatur alatnya, setelah itu menjalankan file *novawin* klik tombol *star* program, *login* dengan *user* Nova, klik *operation* dan pilih *star* analisis. Langkah terakhir memastikan terlebih dahulu bahwa sampel *cell* telah dilepas dan menutup *software* *novawin* dan memastikan alat dengan menekan tombol *switch power*, *vacum* dan tutup katub, kemudian cabut semua kabel yang digunakan dan proses analisis selesai.

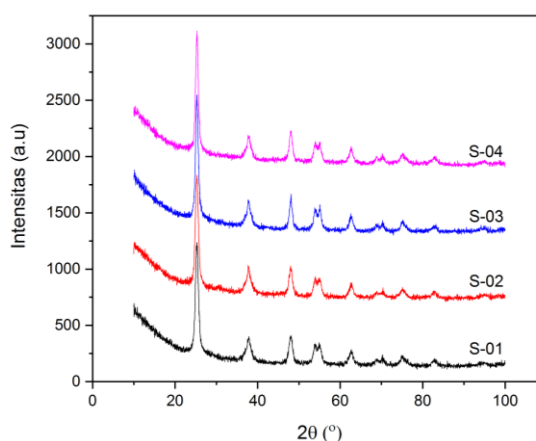
### 3. Hasil Dan Pembahasan

#### 3.1 Analisis XRD

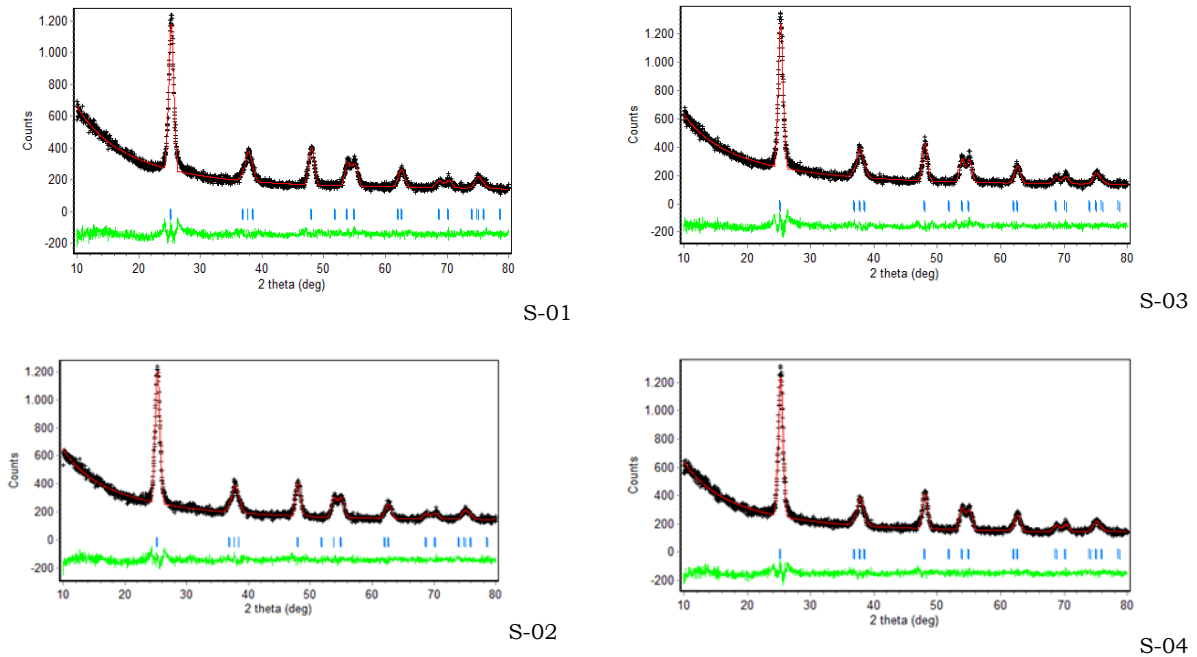
Berdasarkan pada **Gambar 1**. Hasil tersebut menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk adalah anatase, tidak menimbulkan fasa baru dan tidak terjadi pergeseran sudut puncak difraksi dengan penambahan doping sulfur dari  $H_2SO_4$  pada  $TiO_2$ , sesuai dengan penelitian Rafidiyah, fasa yang dihasilkan sama, yaitu murni anatase(Rafidiyah N, 2017).

Terdapat tiga puncak tertinggi teridentifikasi pada sudut difraksi  $25,30^\circ$ ;  $48,03^\circ$  dan  $37,79^\circ$  dengan posisi hkl masing-masing diantaranya (101), (004) dan (200). Setelah itu dilakukan *refinement* difraktogram menggunakan perangkat lunak *rietveld* menggunakan metode *rietveld*.

Kualitas penghalusan ini dipengaruhi oleh nilai residu yaitu residu profil (*R<sub>p</sub>*), residu *weighted profile* (*R<sub>wp</sub>*), residu *bragg* (*R<sub>b</sub>*), dan perhatikan nilai dari *goodness of fit* (*GoF*) atau ( $X^2$ ) ini merupakan indikator keberhasilan penghalusan. Jika nilai *GoF* > 1 model struktural harus tetap ditingkatkan, tetapi jika nilai *GoF* < 2 sudah memuaskan [12]. Hasil XRD ini didukung dengan mencocokkan hasil analisis pola XRD dengan menggunakan data standar JCPDS 21-1272. Hasil plot *output* penghalusan data semua sampel yaitu sampel S-01, S-02, S-03 dan S-04 ditunjukkan pada **Gambar 2**.



**Gambar 1.** Merupakan difraktogram semua sampel S-TiO<sub>2</sub> dengan panjang gelombang sinar-X yang digunakan sebesar 0,1546 Å.

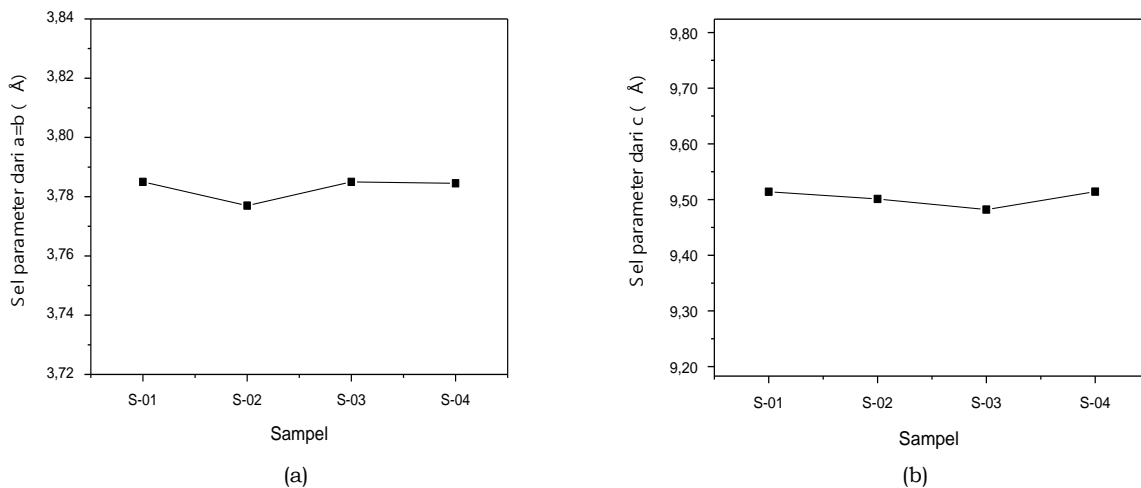


**Gambar 2.** Refinement difraktogram semua sampel S- TiO.

Berdasarkan pada **Gambar 2** warna hitam adalah data pengukuran, merah adalah hasil perhitungan, biru merupakan posisi puncak difraksi dan hijau adalah selisih data pengukuran dengan data perhitungan yang hampir membentuk garis lurus. Hasil yang diperoleh untuk semua sampel dari nilai  $R_p$ ,  $R_{wp}$ , dan  $R_b$  nilainya kurang dari 20% dan untuk nilai GoF atau  $\chi^2$  kurang dari 4%, berarti hasil yang diperoleh sudah bagus.

**Tabel 2** Menunjukkan hasil *output refinement* dari data yang sudah diolah. Kemudian diperoleh hasil sel parameter dari seluruh sampel menurut analisis *rietveld* disajikan pada **Gambar 3**.

Hasil sel parameter dari S-TiO<sub>2</sub> memiliki nilai yang tidak signifikan. Selanjutnya melakukan perhitungan pada ukuran partikel rata-rata yang dihitung dengan menggunakan persamaan *Scherrer*. Dapat dilihat pada **Tabel 3**.



**Gambar 3.** (a) sel parameter  $a=b$ , (b) sel parameter  $c$ .

**Tabel 2.** Output Refinement Gof dan FoM.

Sampel	$R_p(\%)$	$R_{wp}(\%)$	$R_b(\%)$	$X^2(\%)$
S-01	5,01	6,56	0,77	1,10
S-02	4,81	6,37	0,42	1,03
S-04	5,25	6,89	1,45	1,17
S-04	5,04	6,51	0,93	1,04

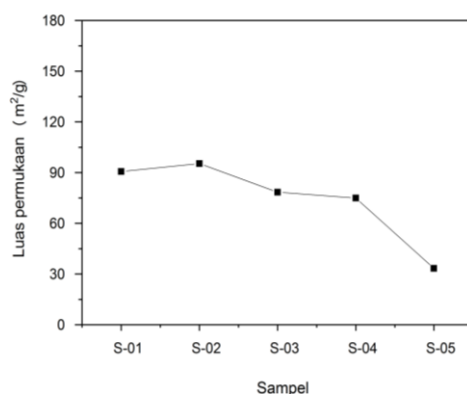
**Tabel 3.** Hasil perhitungan ukuran partikel.

Sampel	$k$	Panjang gelombang $\lambda$ (nm)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$\theta$ ( $^\circ$ )	$\cos \theta$	$FWHM$ ( $^\circ$ )	$FWHM$ (rad)	$L$ (nm)
S-01	0,94	0,15405	25,38	12,6429	0,9970	0,834	0,0145	10,18
S-02	0,94	0,15405	25,36	12,6355	0,9976	0,835	0,0145	10,17
S-03	0,94	0,15405	25,23	12,6443	0,9969	0,774	0,0135	10,97
S-04	0,94	0,15405	25,25	12,6454	0,9968	0,770	0,0134	11,03

### 3.2 Analisis SAA

Berdasarkan pada **Gambar 4.** merupakan hasil plot grafik BET, bahwa untuk sampel pertama (S-01) memiliki luas permukaan sebesar 90,663 m<sup>2</sup>/g. Untuk sampel kedua (S-02) sebesar 90,310 m<sup>2</sup>/g. Sedangkan sampel ketiga (S-03) memperoleh nilai luas permukaan sebesar 78,427 m<sup>2</sup>/g, selanjutnya sampel keempat (S-04) nilai luas permukaan yang diperoleh sebesar 74,997 m<sup>2</sup>/g, dan sampel ke lima (S-05) nilai luas permukaan yang diperoleh sebesar 33,346 m<sup>2</sup>/g.

Sampel di uji menggunakan SAA dengan metode BET di hitung melalui proses absorpsi-desorpsi nitrogen pada suhu nitrogen cair yaitu (77 K), kepadatan cairan sebesar 0,808 g/cc, kepadatan sampel sebesar 3,9 g/cc, volume sampel sebesar 0,0154 cc dan *cross section* sebesar 16.200 Å dengan menggunakan SAA merk quantachrome Nova 1000e versi 11.0. Kemudian dibuat grafik luas permukaan membentuk kurva dengan sumbu x dan y. dapat dilihat pada **Gambar 4.**

**Gambar 4.** Grafi luas permukaan.

### 4. Kesimpulan

Hasil analisis dari XRD menunjukkan nanotitania yang dihasilkan melalui proses sintesis S-TiO<sub>2</sub> adalah fasa anatase. Pada sampel S-02 dengan waktu injeksi 30 menit memperoleh hasil *refinement* difraktogram yang baik yaitu menghasilkan nilai GoF(x<sup>2</sup>) sebesar 1,036. Hasil karakterisasi SAA menggunakan pompa injeksi selama 30 menit pada sampel S-02 memperoleh nilai lebih besar dari sampel S-01 tanpa pompa injeksi yaitu sebesar 95,310 m<sup>2</sup>/g sedangkan sampel S-01 memperoleh luas permukaan sebesar 90,633 m<sup>2</sup>/g.

### Ucapan Terima kasih

Terima kasih kepada Universitas Negeri Padang untuk uji XRD, Insitut Teknologi Bandung untuk uji SAA, Kepala Laboratorium Jurusan Fisika serta Kepala Laboratorium UPT Sentra Inovasi dan Teknologi Terpadu jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung yang telah memfasilitasi laboratorium.

### 5. Daftar Pustaka

- Alphonse, P., & Varghese, A. (2010). Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte ( OATAO ) Stable hydrosols for TiO<sub>2</sub> coatings. *Science*, *56*, 250–263.
- Arivalagan, K., Ravichandran, S., & Rangasamy, K. (2011). Nanomaterials and its Potential Applications. *Internasional Journal of ChemTech Research*, *3*(2), 534–538.
- Chawengkijwanich, C., & Hayata, Y. (2009). Development of TiO<sub>2</sub> powder-coated food packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli in vitro and in actual tests. *Journal of Food Microbiology*, *123*, 288–292. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2007.12.017>
- Darzi, S. J., Mahjoub, A. R., & Sarfi, S. (2012). Visible-Light-Active Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared By Sol-Gel Acid Catalyzed Reation. *Journal of Material Science & Engineering*, *9*(3), 17–23.
- Elena, F., Anastasiia, S., & Elena, S. (2015). of Titanium Tetraisopropoxide. *Advanced Materials Research*, *1085*, 95–100. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1085.95>
- Fadilah, S., Manurung, P., & Ginting, E. (2016). Pengaruh Titania yang Didoping Sulfur terhadap Ukuran Partikel. *Jurnal Teori Dan Aplikasi Fisika*, *04*(01), 37–42.
- Landmann, M., Rauls, E., & Schmidt, W. G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile , anatase and brookite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *195503*, 1–6. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>
- Laokul, P., Amornkitbamrung, V., Seraphin, S., & Maensiri, S. (2011). Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders prepared by the Aloe vera extract solution. *Current Applied Physics*, *11*(1), 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.06.027>
- Mai, L., Huang, C., Wang, D., Zhang, Z., & Wang, Y. (2009). Applied Surface Science Effect of C doping on the structural and optical properties of sol – gel TiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Applied Surfce Science*, *255*, 9285–9289. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.027>
- Nikalje, A. P. (2015). Nanotechnology and its Applications in Medicine. *Medicinal Chemistry*, *5*, 1–3. <https://doi.org/10.4172/2161>
- Park, C., Bangi, U. K. H., & Park, H. (2013). Effect of sulfur dopants on the porous structure and electrical properties of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin fi lms. *Materials Letters*, *106*, 401–404. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.091>
- Rafidiyah N, M. P. dan K. K. P. (2017). Pengaruh Thiourea Sebagai Sumber Doping Sulfur Terhadap Sintesis Nanotitania. *Jurnal Teori Dan Aplikasi Fisika*, *05*(02), 195–204.
- Wang, Q., Lian, J., Bai, Y., Hui, J., Zhong, J., Li, J., An, N., Yu, J., & Wang, F. (2015). Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO<sub>2</sub> with different crystal structures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *40*, 418–423. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.089>
- Yang, J., & Tighe, S. (2013). A Review of Advances of Nanotechnology in Asphalt Mixtures. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, *96*(Cictp), 1269–1276. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2013.08.144>
- You, Y. F., Xu, C. H., Xu, S. S., Cao, S., Wang, J. P., Huang, Y. B., & Shi, S. Q. (2014). Structural characterization and optical property of TiO<sub>2</sub> powders prepared by the sol-gel method. *Ceramics International*, *40*(6), 8659–8666. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.083>