

Degradasi Fotokatalitik Gas Asetaldehida dengan Katalis Semikonduktor TiO₂ Bentuk Serbuk dan Film

Slamet^a dan Iis Sopyan^b

^aLab. Rekayasa Reaksi Kimia, Jurusan Teknik Gas & Petrokimia
Fakultas Teknik Universitas Indonesia – Depok 16424
(E-mail: slamet@yexa.eng.ui.ac.id)

^bPusat Pengkajian dan Penerapan Teknologi Material, BPPT,
Jl. MH. Thamrin 8, Jakarta 10340

Abstrak

Penelitian degradasi fotokatalitik gas asetaldehida dengan katalis semikonduktor TiO₂ bentuk serbuk dan film telah dilakukan. Fotokatalis serbuk TiO₂ dengan fasa anatase, rutile, dan campuran keduanya telah dapat dipreparasi dengan menghidrolisis larutan TiCl₄ pada berbagai kondisi preparasi. Serbuk TiO₂ yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan FTIR, BET, dan XRD. Fotokatalis semikonduktor bentuk film dengan transparansi dan aktivitas fotokatalitik yang tinggi telah dipreparasi dengan metode sol-gel dan dip-coating. Fotokatalis film dipreparasi menggunakan bahan awal titanium tetraisopropoksida [Ti(OPr)₄] pada penyangga soda lime plate (SLP), quartz (Qz), dan SLP yang telah dilapisi dengan film SiO₂ (SLP-Si). Pelapisan film SiO₂ pada SLP dilakukan menggunakan bahan awal tetraethylorthosilicate (TEOS). Fotokatalis film yang dihasilkan dikarakterisasi dengan SEM dan XRD. Katalis-katalis serbuk dan film tersebut selanjutnya diuji aktivitas fotokatalitiknya untuk degradasi gas asetaldehida dalam sebuah fotoreaktor batch yang dilengkapi dengan lampu UV. Hasil uji aktivitas fotokatalitik terhadap katalis serbuk menunjukkan bahwa katalis yang dikalsinasi dengan temperatur 600°C (Ti-B56) memiliki aktivitas lebih tinggi daripada 400°C (Ti-B54), bahkan lebih aktif dari katalis TiO₂ Merck, yang diketahui merupakan katalis TiO₂ sangat aktif yang tersedia secara komersial. Hal ini disebabkan oleh tingginya kristalinitas TiO₂ dengan struktur anatase. Film TiO₂ dengan fasa anatase yang disangga di atas 1,5 µm film SiO₂ (TiO₂/SLP-SiA3-a) memiliki aktivitas fotokatalitik yang terbaik diantara katalis film, bahkan melebihi aktivitas fotokatalitik film TiO₂ yang disangga di atas quartz (TiO₂/Qz).

Abstract

The photocatalytic degradation of gas-phase acetaldehyde using powder and film semiconductor catalysts of TiO₂ was studied. Titanium dioxide photocatalysts of powder form with anatase and rutile structures as well as mixture structure of both were prepared by the hydrolysis of TiCl₄ solution at various preparation conditions. The resulting TiO₂ powders were characterized by FTIR, BET and XRD. Semiconductor photocatalysts of film form with high transparency and photocatalytic activity were prepared by sol-gel and dip-coating method. Photocatalyst semiconductor TiO₂ film was prepared from titanium tetraisopropoxide [Ti(OPr)₄] as starting material, which were supported on soda lime plate (SLP), quartz (Qz), and SLP which has been coated with SiO₂ film (SLP-Si). SiO₂ film was prepared from tetraethylorthosilicate (TEOS) as starting material. The resulting photocatalyst TiO₂ film has been characterized by SEM and XRD. The photoactivities of both powder and film photocatalysts were tested by means of the photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde. The results of the experiment showed that the photocatalytic activity of the TiO₂ powder calcined at 600°C (Ti-B56) has higher activity than calcined at 400°C (Ti-B54), even more active than TiO₂ Merck, one of the most active photocatalysts which commercially available. It is as a result of higher crystallinity of the sample in anatase phase. The TiO₂ film with anatase structure supported on 1.5 µm SiO₂ film (TiO₂/SLP-SiA3-a) showed the highest photocatalytic activity, even more active than TiO₂ film supported on quartz (TiO₂/Qz).

1. Pendahuluan

Salah satu polutan yang berbahaya bagi lingkungan adalah senyawa organik yang dikenal dengan *Volatile Organic Compounds* (VOCs). Polutan organik yang terdapat di udara [1-4] dan di air [5-12], dapat diminimisasi dengan proses fotokatalitik menggunakan bahan semikonduktor. Ketika fotokatalis semikonduktor diirradiasi dengan sinar ultra violet ($\lambda < 420$ nm), maka elektron akan dipromosikan dari pita valensi (valence band) ke pita konduksi (conduction band) yang menghasilkan pasangan elektron, e^- dan hole, h^+ . Pasangan ini akan berperan dalam reaksi reduksi dan oksidasi [13]. Proses Eksitasi ini berlangsung dalam rentang waktu *picosecond* [14].

Fotokatalis yang biasa digunakan dalam proses fotokatalitik dapat digolongkan menjadi dua macam yaitu kelompok oksida seperti TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , WO_3 dan PbO_2 dan kelompok sulfida seperti CdS , CuS , dan FeS [12]. Titania (TiO_2) memiliki sifat fotokatalitik yang tinggi, stabil secara kimia, non-toksik, dan harganya relatif murah [13]. Kinerja fotokatalis dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain ukuran partikel, luas permukaan, perbandingan fasa kristal anatase dan rutil, dan material yang didegradasi [25]. Umumnya pada sistem reaksi fotokatalitik memperlihatkan bahwa TiO_2 anatase memiliki aktivitas lebih tinggi dibandingkan dengan rutil. Sifat-sifat yang dimiliki oleh bentuk kristal tersebut antara lain serbuk anatase memiliki luas permukaan yang lebih besar, ukuran partikel lebih kecil, energi *bandgap* lebih besar (3,23 vs 3,02 eV), dan *spesifik gravity* lebih kecil (3,84 vs 4,26) [14]. Berkaitan dengan hal ini maka perlu diadakan pengembangan metode preparasi serbuk TiO_2 yang memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi.

Fotokatalis semikonduktor TiO_2 bentuk film memiliki beberapa kelebihan jika dibandingkan dengan bentuk serbuk [15-18]. Fotokatalis bentuk film tidak memerlukan proses separasi seperti halnya fotokatalis bentuk serbuk jika direaksikan

dalam sistem suspensi. Proses separasi setelah reaksi akan menambah biaya operasi. Hingga saat ini telah banyak ilmuwan yang melakukan penelitian tentang metode imobilisasi fotokatalis di atas berbagai penyangga, diantaranya *quartz* (Qz) [8,9], pelat kaca (*soda lime plate*) [11,15-17], *silica* [18-23], *steel* [9,11], dan logam titanium [11].

Dalam penelitian ini, fotokatalis serbuk TiO_2 dipreparasi dengan menghidrolisis larutan $TiCl_4$ pada berbagai kondisi preparasi (temperatur kalsinasi dan jenis senyawa pelarut). Serbuk TiO_2 yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan FTIR, BET, dan XRD. Fotokatalis film TiO_2 dipreparasi menggunakan bahan awal titanium tetraisopropoksida [$Ti(OPr)_4$] yang disangga pada SLP, Qz, dan SLP yang telah dilapisi dengan film SiO_2 (SLP-Si). Pelapisan film SiO_2 pada SLP dilakukan menggunakan bahan awal *tetraethyl orthosilicate* (TEOS) [19, 24] dengan menggunakan metode sol-gel dan *dip-coating*. Film TiO_2 yang telah dipreparasi dikarakterisasi dengan SEM dan XRD. Aktivitas fotokatalitik dari kedua jenis fotokatalis tersebut (serbuk dan film) diuji untuk degradasi fotokatalitik gas asetaldehid pada fotoreaktor *batch* di bawah iluminasi sinar UV.

2. Eksperimen

2.1. Bahan

Semua bahan yang digunakan adalah *reagent-grade*. Gas asetaldehid, Na_2CO_3 , HNO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4OH dan $TiCl_4$ dibeli dari Merck. Titanium tetraisopropoksida [$Ti(OPr)_4$] dan *tetraethyl orthosilicate* (TEOS) serta etanol dan metanol dibeli dari Aldrich. *Soda lime plate* (25 mm x 75 mm x 1 mm) dan *quartz* (2π x 7 mm x 7 mm x 1mm) digunakan sebagai penyangga film TiO_2 . Lampu UV tipe *black light* (5 buah lampu, @ 10 watt) digunakan sebagai sumber sinar UV.

2.2. Preparasi katalis serbuk TiO_2

Metode A: Hidrolisis $TiCl_4$ dengan larutan natrium karbonat (Na_2CO_3)

membentuk sol titanium hidroksida (TiOH)₄. Tanpa melakukan proses filtrasi dan pembilasan dengan aquades, ke dalam sol tersebut ditambahkan larutan HNO₃ 1N sampai terbentuk pasta seluruhnya. Kemudian pasta dipanaskan dalam *autoclave* pada tekanan 10 atm dan T= 140°C selama 4 jam, dan selanjutnya dikalsinasi pada temperatur 400°C selama 1 jam.

Metode B: TiCl₄ dilarutkan dalam air destilat di wadah yang dikelilingi es. Jumlah TiCl₄ diatur agar diperoleh konsentrasi titanium sebesar 3M. Kemudian ke dalam larutan tersebut ditambahkan larutan (NH₄)₂SO₄ 0,1M dalam *temperature-controlled bath*. Campuran ini diaduk dengan kecepatan tinggi, kemudian ditambahkan lagi TiCl₄ tetes demi tetes sampai diperoleh perbandingan molar [H₂O] dan [Ti] yang diinginkan. Temperatur hidrolisis tetap dijaga selama 1 jam, kemudian disusul dengan penambahan larutan 2,5 M NH₄OH sampai diperoleh nilai pH yang diinginkan. Larutan campuran yang diperoleh dibiarkan dalam *bath* selama 5 jam dan endapan titanium oksida (TiO₂.nH₂O) yang dihasilkan dipisahkan dari larutannya dengan sentrifugasi dan pencucian berulang kali dengan air destilat untuk menghasilkan TiO₂ yang bebas ion klorida. Kemudian TiO₂ dipanaskan dalam *autoclave* berlapis teplon pada temperatur 120°C dan tekanan 14 atm selama 12 jam, dan selanjutnya dikeringkan dalam *vacuum furnace* pada temperatur 110°C selama 2 jam serta dikalsinasi pada temperatur 400°C atau 600°C selama 2 jam.

2.3. Preparasi sol SiO₂

Preparasi sol SiO₂ (*coating sol*) dilakukan dengan tiga metode yang berbeda (selanjutnya disebut metode A, B, dan C). Sol SiO₂ dipreparasi dengan metode A : TEOS dilarutkan ke dalam metanol sambil diaduk selama 10 menit pada temperatur mendekati 0°C untuk menghasilkan larutan SiO₂. Kemudian larutan SiO₂ di refluks selama 1 jam pada temperatur 65°C hingga terbentuk sol SiO₂. Untuk metode A ini dilakukan 3 variasi konsentrasi yaitu 0,8 M,

1,6 M, dan 3,2 M. Metode B : TEOS dilarutkan ke dalam larutan HCl/H₂O/C₂H₅OH pH 3, sambil diaduk hingga tercapai perbandingan konsentrasi H₂O/TEOS = 12,5. Kemudian larutan yang terbentuk direfluks selama 2 jam pada temperatur 98°C hingga diperoleh konsentrasi sol SiO₂ 0,5 M. Metode C : TEOS seberat 20,8 gram dilarutkan ke dalam 148 gram etanol sambil diaduk, kemudian ditambahkan 3,6 gram air demin dan satu tetes HNO₃ 12 M. Larutan yang terbentuk direfluks pada temperatur 60°C selama 2 jam hingga terbentuk sol SiO₂ dengan konsentrasi 0,5 M.

2.4. Preparasi film SiO₂ dan TiO₂

2.4.1. Pelapisan Film SiO₂

Sol SiO₂ yang telah dipreparasi digunakan untuk melapisi *soda lime plate* dengan menggunakan metode *dip-coating* dengan kecepatan penarikan pelat adalah 60 mm/menit. Pelapisan film SiO₂ pada SLP dilakukan dengan variasi jumlah pelapisan: 10x dan 40x untuk sol SiO₂ metode A (SLP-SiA), 10x untuk sol-gel SiO₂ metode B (SLP-SiB) dan metode C (SLP-SiC). Setelah pelapisan, pelat-pelat tersebut dikalsinasi pada temperatur 400°C selama 1 jam hingga dihasilkan film SiO₂ di atas SLP.

2.4.2. Pelapisan Film TiO₂

Sol TiO₂ dibuat dengan menambahkan larutan titanium tetraisopropoksida [Ti(OPr)₄] ke dalam larutan etanol. Dengan metode *dip-coating* yang sama, pelapisan film TiO₂ dilakukan di atas penyangga yang bervariasi: SLP, *quartz*, dan SLP yang telah dilapisi film SiO₂ (SLP-Si). Selanjutnya pelat-pelat tersebut dikalsinasi pada temperatur 400°C selama 1 jam hingga terbentuk film keramik TiO₂.

2.5. Karakterisasi Fotokatalis TiO₂

Karakterisasi *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dengan JSM 840 SEM pada film TiO₂ bertujuan untuk mengetahui ketebalan film SiO₂ dan TiO₂ yang dihasilkan. Karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD) dengan XRD Phillips PW 1730

pada katalis serbuk dan film TiO_2 bertujuan untuk mengetahui struktur kristal katalis TiO_2 . Karakterisasi BET yang digunakan untuk menentukan luas permukaan katalis serbuk TiO_2 , dilakukan dengan unit Autosorb-6 buatan Quantachrome.

2.6. Uji Aktivitas Fotokatalis Film TiO_2

Aktivitas fotokatalitik serbuk dan film TiO_2 diuji dengan mengukur perubahan (penurunan) konsentrasi gas asetaldehida terhadap waktu irradiasi. Fotoreaktor batch yang digunakan terbuat dari bahan Pyrex dengan volume 1065 cm^3 . Intensitas UV yang digunakan adalah $3,0 \text{ mW/cm}^2$. Dua pelat sampel (dengan luas $37,5 \text{ cm}^2$) dan sampel yang disangga pada *quartz* diletakkan dalam fotoreaktor *batch* yang telah dijelaskan di atas.

Gas asetaldehida jenuh diinjeksikan ke dalam fotoreaktor *batch* hingga diperoleh konsentrasi gas asetaldehida 400 ppmv. Irradiasi sampel dimulai setelah tercapai kesetimbangan antara gas dan asetaldehida yang teradsorpsi pada permukaan katalis. Analisis penurunan konsentrasi gas asetaldehida dilakukan secara kromatografi setiap 12 menit dengan gas kromatografi Shimadzu Model GC-8A, pada kolom Poropak-Q dengan gas helium sebagai *carrier gas*.

Perhitungan rendemen kuantum untuk semua fotokatalis film TiO_2 berdasarkan jumlah foton yang teradsorpsi pada

permukaan fotokatalis. Dalam perhitungan rendemen kuantum digunakan asumsi bahwa hanya *hole-hole* yang terbentuk secara fotokatalitik yang berperan dalam degradasi gas asetaldehida tersebut.

3. Hasil dan diskusi

3.1. Karakterisasi fotokatalis serbuk TiO_2

Hasil analisis BET fotokatalis serbuk TiO_2 dapat dilihat pada Tabel 1. *Surface area* merupakan salah satu faktor penting yang berhubungan dengan aktivitas katalis TiO_2 , faktor lain yang mempengaruhi aktivitas katalis adalah struktur katalis anatase dan rutil serta pengaruh adanya struktur amorfous yang mempengaruhi luas struktur kristal katalis. Struktur amorfous disebabkan serbuk katalis TiO_2 belum 100 % menjadi kristal, untuk itu perlu dilakukan kalsinasi. Fasa amorfous merupakan fasa yang belum mengkristal yang dapat disebabkan oleh perlakuan kalsinasi yang belum sempurna. Dari Tabel 1 terlihat bahwa sampel yang dikalsinasi pada temperatur $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ti-B54) masih memiliki fasa amorfous yang lebih banyak (yang ditandai dengan luas permukaan yang lebih besar) dibandingkan dengan sampel Ti-B56 (yang dikalsinasi pada $600 \text{ }^\circ\text{C}$). Katalis TiO_2 yang aktif adalah yang memiliki fasa amorfous serendah mungkin, akan tetapi dengan luas permukaan yang setinggi mungkin.

Tabel 1. Hasil karakterisasi katalis serbuk TiO_2

No	Sampel	T-hidro lisis ($^\circ\text{C}$)	T-kalsi nasi ($^\circ\text{C}$)	BET (m^2/g)	Anatase (%)	Rutile (%)
1	Ti-Merck	-	-	14,41	100	0
2	Ti-A	30	400	22,56	33,4	66,6
3	Ti-B54	50	400	67,28	100	0
4	Ti-B56	50	600	57,39	100	0

Hasil karakterisasi XRD (Tabel 1) menunjukkan bahwa sampel Ti-A merupakan fasa campuran (66,56% rutil) dan sampel Ti-B54 serta Ti-B56 merupakan fasa anatase murni (100% anatase).

Komposisi struktur kristal katalis mempengaruhi aktivitas katalis, serbuk katalis TiO_2 dengan struktur kristal anatase lebih aktif dalam proses fotokatalitik bila dibandingkan dengan struktur rutil. Hal ini

dikarenakan ukuran partikel anatase lebih kecil dan luas permukaan anatase lebih besar daripada rutile [5,26] serta *bandgap* anatase lebih besar dibandingkan dengan rutile (3,2 eV untuk anatase dan 3,0 eV untuk rutile) [15].

Salah satu faktor yang mempengaruhi aktivitas suatu fotokatalis adalah metode pembuatan dan bahan awal dari fotokatalis itu sendiri [15]. Disamping itu sifat-sifat kimia dan fisika dari reaktan yang difotokatalisis juga berpengaruh, artinya suatu reaktan belum tentu memperlihatkan aktivitas yang sama dengan reaktan lainnya. Bahan awal untuk kedua metode dalam preparasi katalis serbuk TiO₂ adalah sama menggunakan TiCl₄; perbedaannya terletak pada prosedur preparasi seperti jenis pelarut yang digunakan, adanya *autoclaving*, sentrifugasi dan pencucian, pengeringan di *vacuum furnace*, dan kalsinasi. Perlakuan-perlakuan tersebut mempengaruhi struktur kristal, luas permukaan katalis TiO₂, dan sifat-sifat lainnya. Pada hasil preparasi metode A struktur kristal yang paling dominan adalah rutile sedangkan metode B adalah anatase, karena pada metode A penambahan larutan Na₂CO₃ bertujuan untuk pertumbuhan kristal rutile sedangkan pada metode B penambahan larutan (NH₄)₂SO₄ dapat mengarahkan pertumbuhan kristal anatase. Hasil karakterisasi BET menunjukkan bahwa urutan kenaikan luas permukaan adalah Ti-A < Ti-B56 < Ti-B54.

Kalsinasi bertujuan untuk pembentukan fasa kristalin dengan melalui transformasi fasa dari amorfous ke anatase dan anatase ke rutile, serta untuk menghilangkan *impurities* yang ada di permukaan katalis. Dengan kata lain perlakuan kalsinasi dapat digunakan untuk meningkatkan aktivitas katalis dengan mengurangi komposisi fasa amorfous pada serbuk TiO₂. Perubahan fasa dari amorfous ke anatase dan dari anatase ke rutile dapat terjadi ketika serbuk TiO₂ dikalsinasi pada temperatur lebih tinggi. Transformasi dari fasa amorfous menjadi anatase terjadi pada temperatur antara 350 – 450 °C [25], sedangkan transformasi fasa anatase menjadi rutile terjadi pada temperatur yang lebih tinggi antara 600 –

1100 °C [24] dan tergantung pada kondisi preparasi katalis. Dalam penelitian ini, pada temperatur kalsinasi 400 °C struktur katalis yang terbentuk adalah anatase dan amorfous sedangkan pada temperatur 600 °C fasa yang terbentuk adalah anatase sehingga dapat dikatakan pada temperatur 400 °C masih terdapat fasa amorfous dan pada temperatur 600 °C terjadi perubahan fasa amorfous ke anatase sehingga jumlah fasa amorfousnya lebih sedikit dibandingkan dengan pada kalsinasi 400 °C. Hal ini dapat dibuktikan dari hasil karakterisasi XRD, untuk kalsinasi 600°C *peak-peak* yang dihasilkan lebih tajam dibandingkan kalsinasi 400°C dan berdasarkan hasil perhitungan diketahui bahwa katalis yang dikalsinasi 400 dan 600 °C masih 100% anatase, belum terbentuk fasa rutile.

Perubahan fasa tersebut juga mempengaruhi luas permukaan, pada temperatur 400°C luas permukaannya lebih besar dibandingkan tempetur 600°C. Hal ini disebabkan masih adanya fasa amorfous pada Ti-B54 yang menyebabkan luas permukaannya lebih besar. Kalsinasi pada temperatur lebih tinggi mendorong fasa amorfous bertransformasi menjadi anatase dan terjadi pengurangan luas permukaan serbuk katalis. Adanya fasa rutile juga mempengaruhi aktivitas katalis karena fasa rutile memiliki luas permukaan yang lebih kecil, ukuran pori yang lebih besar dan nilai *band gap* yang lebih kecil dibandingkan fasa anatase. Faktor-faktor tersebut mempengaruhi aktivitas katalis TiO₂.

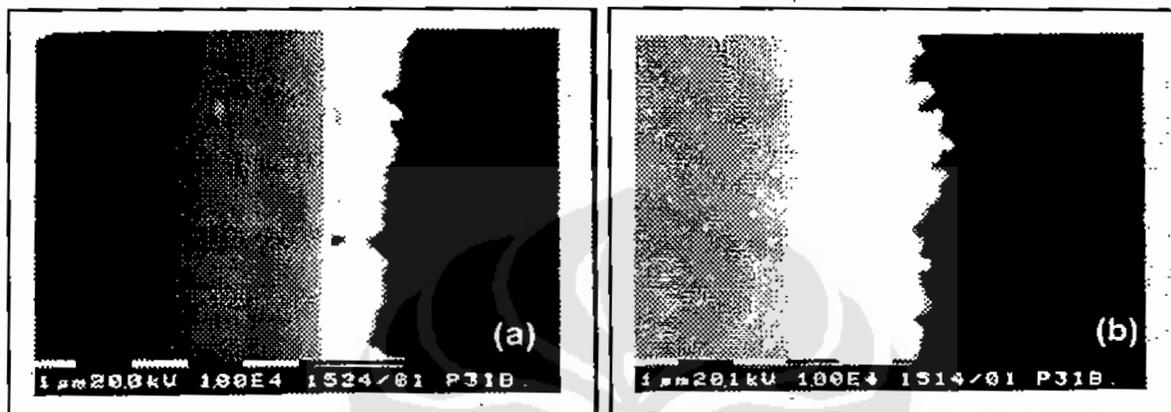
3.2. Karakterisasi fotokatalis film TiO₂

Hasil karakterisasi XRD terhadap katalis semikonduktor film TiO₂ menunjukkan bahwa pada kisaran 2θ dari 20^o sampai 80^o hanya ada satu puncak yang dapat diamati, yaitu pada 25,2. Hal ini berarti bahwa katalis semikonduktor film TiO₂ yang telah dipreparasi menggunakan bahan awal titanium tetraisopropoksida [Ti(OPr)₄] memiliki struktur *anatase* murni.

Karakterisasi SEM bertujuan untuk mengetahui ketebalan lapisan film SiO₂

dan film TiO_2 yang telah dilekatkan pada *soda lime plate*. Hasil karakterisasi SEM dapat dilihat pada Gambar 1. Ketebalan film semi transparan yang dihasilkan bervariasi tergantung pada konsentrasi serta jumlah *coating* pada *soda lime plate*. Ketebalan lapisan film SiO_2 semakin tinggi dengan meningkatnya konsentrasi SiO_2 . Dari hasil karakterisasi SEM pada Gambar 1, diperoleh ketebalan lapisan film SiO_2 : $0,2 \mu\text{m}$ untuk sampel $\text{TiO}_2/\text{SLP-SiA1}$

($[\text{SiO}_2]=0,8 \text{ M}$) dan $1,5 \mu\text{m}$ untuk sampel $\text{TiO}_2/\text{SLP-SiA3}$ ($[\text{SiO}_2] = 3,2 \text{ M}$) dengan jumlah *coating* yang sama, yaitu 10x. Film TiO_2 yang dihasilkan memiliki ketebalan rata-rata $1 \mu\text{m}$. Ketebalan lapisan film SiO_2 berpengaruh terhadap fotoaktivitas katalis semikonduktor film TiO_2 , yang keaktifannya diuji dengan degradasi gas asetaldehida.



Gambar 1. Foto SEM film SiO_2 dan film TiO_2 untuk (a) Sampel katalis $\text{TiO}_2/\text{SLP-SiA1}$ dan (b) Sampel katalis $\text{TiO}_2/\text{SLP-SiA3}$.

3.3 Uji aktivitas fotokatalis TiO_2

Untuk analisis aktivitas katalis semikonduktor TiO_2 , digunakan besaran rendemen kuantum (*Quantum Yield, QY*) serta tetapan laju reaksi orde pertama, k. Rendemen kuantum bukan merupakan nilai intrinsik dari suatu katalis, tetapi merupakan suatu nilai yang menunjukkan keaktifan katalis dari tiap foton yang teradsorpsi pada permukaan katalisnya. Dalam perhitungan rendemen kuantum pada degradasi gas asetaldehida, jumlah CO_2 dan asam asetat yang terbentuk harus diketahui. Jumlah asam asetat yang

terbentuk dihitung dari jumlah asetaldehida yang hilang dan jumlah CO_2 yang terbentuk. Perhitungan rendemen kuantum ini menggunakan asumsi bahwa hanya *hole-hole* yang terbentuk secara fotokatalitik yang berperan dalam degradasi asetaldehida tersebut, dan intensitas sinar UV yang digunakan sebesar $3,0 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (5 buah lampu UV; @ $0,6 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Seluruh perhitungan rendemen kuantum tersebut dirangkum dalam Tabel 2 untuk katalis serbuk TiO_2 dan Tabel 3 untuk katalis film TiO_2 .

Tabel 2. Hasil perhitungan rendemen kuantum (QY) untuk katalis serbuk TiO_2

No	Katalis	Rendemen Kuantum (%)		
		CO_2	CH_3COOH	Total
1	TiO_2 Merck	10,28	3,17	13,45
2	Ti-A	0,282	0,91	1,19
3	Ti-B54	6,1673	2,06	8,23
4	Ti-B56	12,13	2,92	15,05

Tabel 3. Hasil perhitungan QY dan k untuk katalis film TiO₂

Katalis	Konsentrasi SO ₂ (M)	Jumlah pelapisan (X)		Rendemen Kuantum			k (menit ⁻¹)
		SiO ₂	TiO ₂	CO ₂	CH ₃ COOH	Total	
TiO ₂ /SLP	-	-	10	0	0,24	0,24	0,0031
TiO ₂ /QZ	-	-	10	2,72	0,06	2,78	0,0046
TiO ₂ /SLP-SiA1	0,8	10	10	0	0,39	0,39	0,0020
TiO ₂ /SLP-SiA2	1,6	10	10	0,83	0,14	0,97	0,0047
TiO ₂ /SLP-SiA3	3,2	10	10	3,28	0,07	3,35	0,0058
TiO ₂ /SLP-SiB	0,5	10	10	1,03	0,95	1,98	0,0025
TiO ₂ /SLP-SiC	0,5	10	10	0,84	0,04	0,88	0,0031

Konsentrasi awal 400 ppmv dalam fotoreaktor batch

3.3.1. Aktivitas fotokatalitik serbuk TiO₂

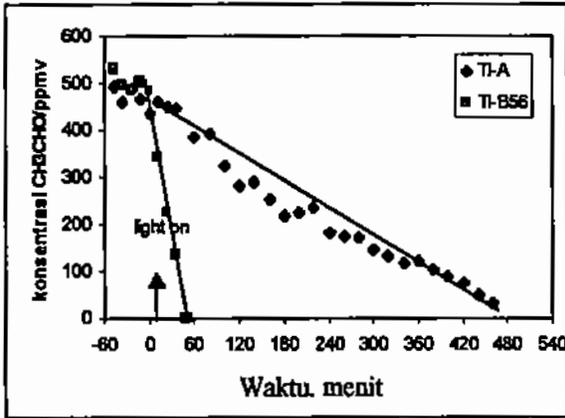
Hasil uji aktivitas fotokatalis serbuk TiO₂ dapat dilihat pada Gambar 2 untuk variasi metode preparasi dan Gambar 3 untuk variasi temperatur kalsinasi. Pada Gambar 2 tersebut terlihat bahwa laju penurunan konsentrasi CH₃CHO untuk katalis Ti-B56 cukup besar setelah lampu UV dinyalakan (*light on*), sehingga waktu irradiasi yang dibutuhkan cukup singkat (48 menit). Untuk katalis Ti-A laju penurunan konsentrasi CH₃CHO cukup lambat dengan waktu irradiasi yang diperlukan selama 480 menit. Dari hasil perhitungan rendemen kuantum (lihat Tabel 2) juga terlihat bahwa katalis Ti-B56 memiliki nilai QY yang lebih tinggi (15,05 %) dibandingkan dengan Ti-A (1,19 %), dan bahkan lebih tinggi dari TiO₂ Merck (komersial). Dengan demikian maka dapat dikatakan bahwa katalis Ti-B56 jauh lebih aktif dibandingkan katalis Ti-A. Hal ini disebabkan oleh karena katalis Ti-B56 yang dipreparasi dengan metode B memiliki komposisi anatase yang lebih tinggi dan luas permukaan yang lebih besar dibandingkan dengan katalis Ti-A (lihat Tabel 1).

Dari Gambar 3 terlihat bahwa aktivitas katalis Ti-B56 yang dikalsinasi pada 600 °C lebih tinggi dibandingkan dengan Ti-B54 yang dikalsinasi pada 400 °C, hal ini dapat dibuktikan dari waktu irradiasi yang diperlukan untuk mendegradasi gas asetaldehida adalah 48 menit untuk Ti-B56, lebih cepat dibandingkan dengan Ti-B54

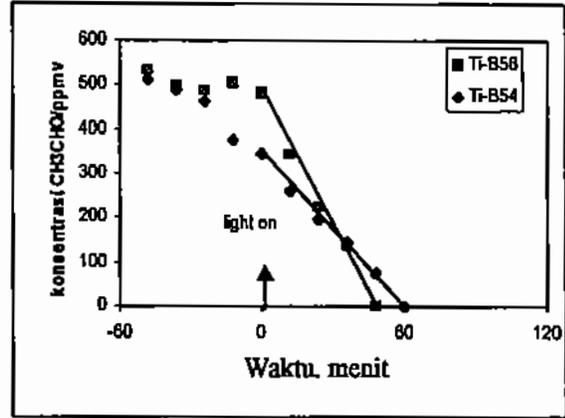
yang membutuhkan waktu sekitar 60 menit. Disamping itu katalis Ti-B56 juga memiliki nilai QY yang paling tinggi dibandingkan dengan kedua katalis lainnya (Ti-B54 dan Ti-Merck). Hal ini menunjukkan bahwa Ti-B56 lebih aktif dari pada Ti-B54, bahkan lebih aktif dari Ti-Merck komersial. Aktifnya Ti-B56 disebabkan oleh karena sedikitnya fasa amorphous, tingginya komposisi anatase, dan besarnya luas permukaan katalis.

3.3.2. Aktivitas fotokatalitik film TiO₂

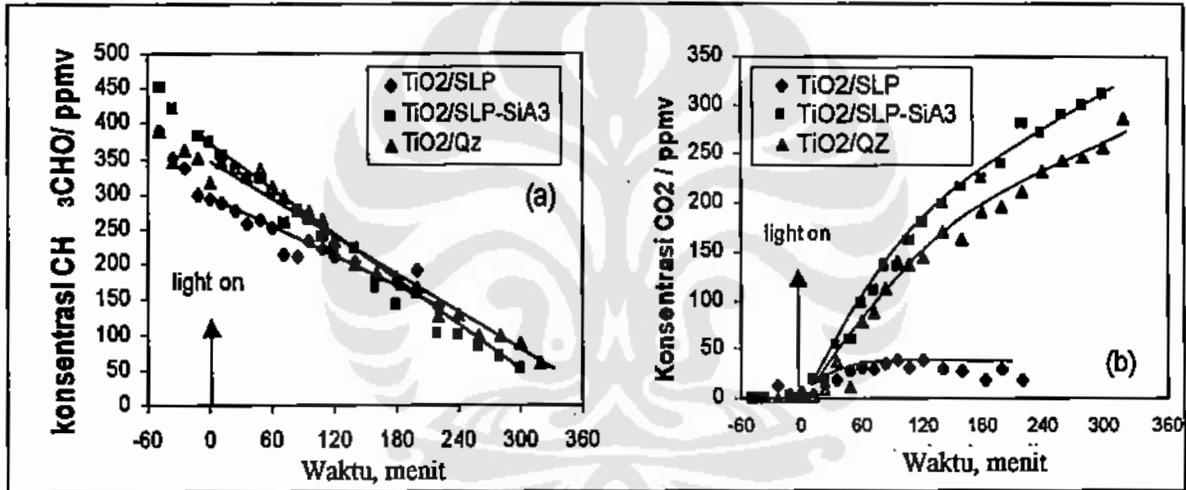
Hasil uji aktivitas fotokatalitik film TiO₂ dapat dilihat pada Gambar 4 untuk variasi penyangga, Gambar 5 untuk variasi metode preparasi penyangga film SiO₂, dan Gambar 6 untuk variasi konsentrasi sol SiO₂. Pada Gambar 4 terlihat bahwa penurunan konsentrasi gas asetaldehida dipengaruhi oleh jenis penyangga yang digunakan. Jenis substrat yang digunakan sebagai penyangga katalis film TiO₂ dapat mempengaruhi aktivitas fotokatalitik film TiO₂. Katalis TiO₂ yang dilekatkan pada penyangga tertentu akan memiliki karakteristik dan fotoaktivitas katalis tertentu yang berhubungan dengan interaksi katalis semikonduktor TiO₂ dengan penyangga selama proses pemanasan. Pada sampel di atas terlihat bahwa katalis film TiO₂/SLP memiliki aktivitas yang relatif lebih rendah bila dibandingkan dengan katalis film TiO₂/SLP-SiA3 dan TiO₂/Qz.



Gambar 2. Penurunan konsentrasi asetaldehida terhadap waktu irradiasi ($C_0 = 500$ ppmv) dengan variasi metode preparasi.



Gambar 3. Penurunan konsentrasi asetaldehida terhadap waktu irradiasi ($C_0 = 500$ ppmv) dengan variasi temperatur kalsinasi.



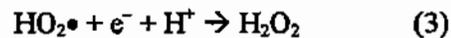
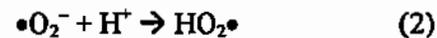
Gambar 4. Kurva (a) Penurunan konsentrasi asetaldehida dan (b) kenaikan konsentrasi CO_2 terhadap waktu irradiasi, dengan variasi penyangga

Hal ini terjadi karena pengaruh sifat kimia penyangga *soda lime plate* yang mengandung kation *impurities* yang dapat mengganggu proses fotokatalitik. Adanya kation *impurities* seperti Na^+ dan Si^{4+} pada permukaan penyangga katalis, akan menurunkan laju dan efisiensi reaksi-reaksi fotokatalitik pada permukaan katalis semikonduktor film TiO_2 . Hal ini karena elektron-elektron bebas yang terbentuk dengan konstan pada *conduction band* (pita konduksi) oleh iluminasi, yang seharusnya diabsorb oleh oksigen, seperti ditunjukkan

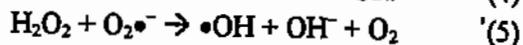
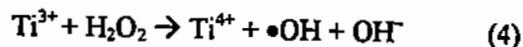
pada Pers. (1), membentuk ion superoksida, $\bullet O_2^-$ melalui reaksi-reaksi oksidasi [6,10,19].



Kemudian diduga terbentuk H_2O_2 dari $\bullet O_2^-$ menurut persamaan berikut:



Pembentukan hidrogen peroksida, H₂O₂, dapat dilanjutkan dengan pembentukan radikal hidroksil sesuai Pers. (4) dan (5):



atau melalui fotolisis langsung (*direct photolysis*):



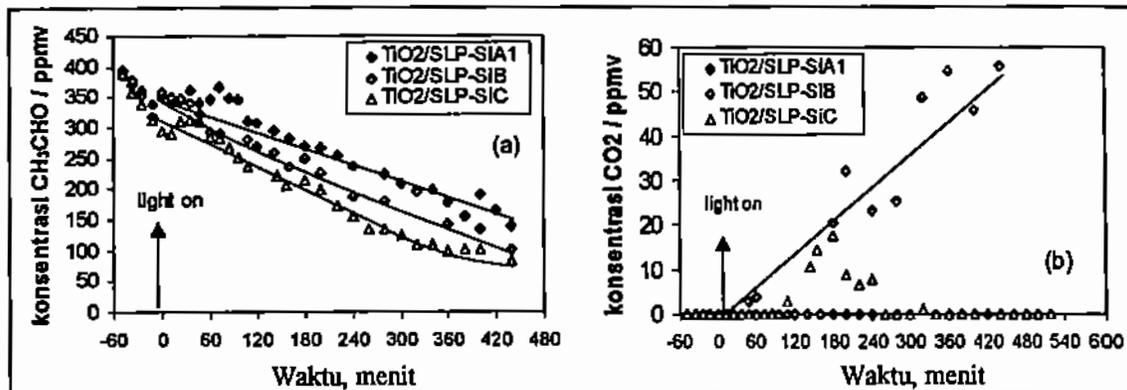
Resultan (jumlah) radikal •OH kembali berpengaruh besar dalam pengoksidasian asetaldehida.

Rangkaian reaksi oksidasi di atas akan terganggu dengan hadirnya kation *impurities*, yang akan menangkap elektron dari pasangan elektron-hole yang terbentuk. Kehadiran heterokation ini akibat proses pemanasan yang dilakukan pada saat preparasi, yaitu proses kalsinasi pada temperatur 400°C selama 1 jam. Kalsinasi bertujuan untuk menghasilkan film keramik TiO₂ dengan daya kohesi yang tinggi dan untuk meningkatkan daya adhesi film TiO₂ terhadap penyangga. Pada saat kalsinasi inilah terjadi proses transfer kation-kation *impurities* dari penyangga SLP ke permukaan film TiO₂. Dari Tabel 3 terlihat bahwa nilai rendemen kuantum film TiO₂ yang disangga di atas SLP-SiA3 (3,35) jauh lebih tinggi dibandingkan dengan yang disangga di atas SLP (0,393).

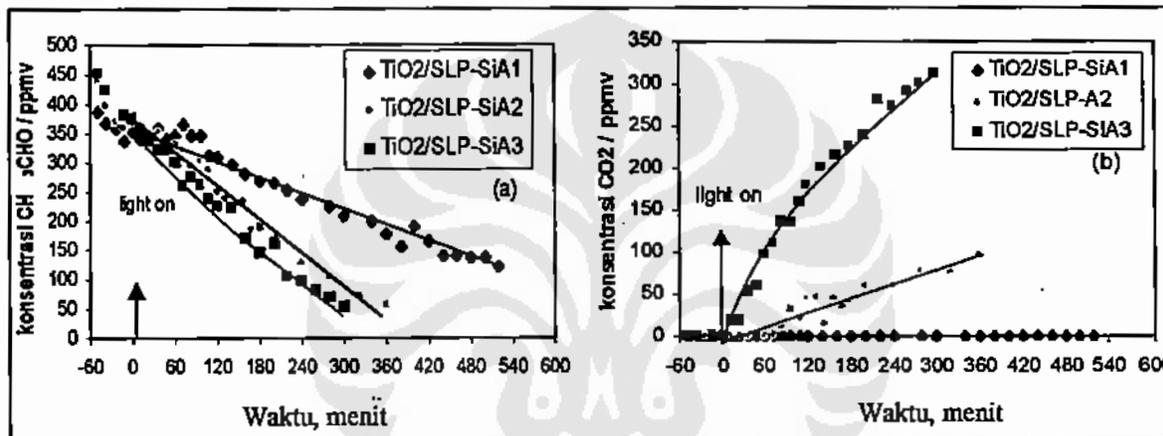
Quartz merupakan penyangga yang stabil dan lebih *inert* pada temperatur tinggi dibandingkan dengan penyangga SLP, sehingga hampir tidak ada transfer heterokation ke permukaan film TiO₂ selama proses preparasi. Dengan tingkat kemurnian yang tinggi sebagai penyangga titania,

quartz memiliki aktivitas fotokatalitik optimum. Namun harganya yang mahal telah menjadi satu kendala dalam penelitian, sehingga aplikasi proses fotokatalitik menjadi tidak ekonomis. Oleh karena itu digunakan pelapisan film SiO₂ diatas SLP yang bertujuan untuk menghalangi transfer heterokation ke permukaan film TiO₂. Dengan metode *sol-gel* dan *dip-coating* dihasilkan film SiO₂ yang diharapkan dapat berperan sebagai penyangga yang inert yang sama dengan quartz. Pada Gambar 2 tampak bahwa aktivitas fotokatalitik film TiO₂ yang disangga diatas *soda lime plate* yang telah dilapisi film SiO₂ 1,5 μm (TiO₂/SLP-SiA3) hampir sama dengan aktivitas fotokatalitik film TiO₂ yang disangga diatas quartz (TiO₂/Qz). Bahkan dilihat dari nilai rendemen kuantum pada Tabel 3, tampak bahwa sampel TiO₂/SLP-SiA3 memiliki nilai rendemen kuantum sedikit lebih tinggi (3,35 %) dibandingkan dengan rendemen kuantum sampel TiO₂/Qz (2,78 %).

Dari Gambar 5 terlihat bahwa sampel TiO₂/SLP-SiA1 ([SiO₂] = 0,8 M) memiliki aktivitas yang paling kecil dibandingkan dengan sampel TiO₂/SLP-SiB ([SiO₂] = 0,5 M) dan sampel TiO₂/SLP-SiC ([SiO₂] = 0,5 M) yang konsentrasinya lebih rendah. Dari Gambar 5 (b) terlihat bahwa kenaikan konsentrasi CO₂ tertinggi pada kurva sampel TiO₂/SLP-SiB, ini menunjukkan bahwa pelapisan film SiO₂ menggunakan metode B memiliki aktivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan dua metode lainnya. Hal ini dimungkinkan karena luas permukaan, total volume pori dan radius pori rata-rata akan meningkat dengan meningkatnya perbandingan molaritas H₂O/TEOS.



Gambar 5. Kurva (a) Penurunan konsentrasi asetaldehida dan (b) kenaikan konsentrasi CO_2 terhadap waktu irradiasi, dengan variasi metode preparasi penyangga film SiO_2



Gambar 6. Kurva (a) Penurunan konsentrasi asetaldehida dan (b) kenaikan konsentrasi CO_2 terhadap waktu irradiasi, dengan variasi konsentrasi sol SiO_2

Metode B memiliki perbandingan konsentrasi $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 12,5 sedangkan metode A tidak mengandung air dan metode C memiliki perbandingan konsentrasi $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ yang lebih rendah yaitu 2. Keasaman katalis yang digunakan juga berpengaruh terhadap proses hidrolisis TEOS. Semakin asam maka proses hidrolisis akan berlangsung lebih cepat dan lebih stabil. Jenis pelarut alkohol yang digunakan akan mempengaruhi ketebalan lapisan yang dihasilkan, makin tinggi alkohol yang digunakan maka makin tebal film yang dihasilkan. Metode A menggunakan pelarut metanol yang lebih rendah dibandingkan dengan etanol yang digunakan pada metode B dan C dan tidak mengandung H_2O , sehingga sampel

$\text{TiO}_2/\text{SLP-SiA1}$ memiliki aktivitas yang paling rendah.

Gambar 6 menunjukkan bahwa konsentrasi sol SiO_2 berpengaruh terhadap aktivitas fotokatalitik film TiO_2 . Dari karakterisasi SEM diketahui tebal lapisan film SiO_2 pada sampel $\text{TiO}_2/\text{SLP-SiA1}$ adalah $0,2 \mu\text{m}$ dengan konsentrasi SiO_2 $0,8 \text{ M}$, dan tebal film SiO_2 pada sampel $\text{TiO}_2/\text{SLP-SiA3}$ adalah $1,5 \mu\text{m}$ dengan konsentrasi SiO_2 $3,2 \text{ M}$. Ini menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi maka akan semakin tebal lapisan film SiO_2 yang terbentuk, dengan jumlah coating yang sama. Semakin tebal lapisan penyangga film SiO_2 , maka kemampuan menahan transfer kation *impurities* akan meningkat sehingga mampu meningkatkan aktivitas fotokatalitik katalis film TiO_2 .

4. Kesimpulan

Katalis serbuk TiO_2 yang dipreparasi dengan metode A (pelarut Na_2CO_3 dan HNO_3) mempunyai struktur mendekati rutile (66,6 % rutile) dan bila dengan metode B (pelarut $(NH_4)_2SO_4$ dan NH_4OH) mendekati struktur anatase (100 % anatase). TiO_2 dengan struktur kristal anatase memiliki luas permukaan yang lebih besar dari rutile. Diantara fotokatalis serbuk TiO_2 , katalis yang dipreparasi dengan metode B dan dikalsinasi pada $600^\circ C$ (Ti-B56) memiliki aktifitas tertinggi. Tingginya aktivitas Ti-B56 disebabkan oleh karena sedikitnya fasa amorf, tingginya komposisi anatase, dan besarnya luas permukaan katalis.

Katalis film semikonduktor TiO_2 yang disangga di atas *soda lime plate* (SLP) secara fotokatalitik kurang aktif, diduga karena adanya kation-kation *impurities* (Na^+ dan Si^{4+}) pada SLP. Pelapisan film SiO_2 di atas *soda lime plate* mampu meningkatkan aktivitas fotokatalitik film TiO_2 , karena film SiO_2 dapat menahan transfer kation-kation *impurities* (Na^+ , Si^{4+}) dari *soda lime plate* ke permukaan katalis film TiO_2 . Semakin tinggi konsentrasi sol SiO_2 maka semakin tebal lapisan film SiO_2 yang dihasilkan. Aktivitas fotokatalitik film TiO_2 dapat meningkat dengan meningkatnya ketebalan film SiO_2 , sehingga katalis film TiO_2 yang disangga di atas SLP yang telah dilapisi 1,5 μm film SiO_2 ($TiO_2/SLP-SiA3$) memiliki aktivitas fotokatalitik yang tertinggi dibandingkan dengan film TiO_2 yang lainnya.

Daftar Pustaka

- [1] Alberici, R.M., and Jardim, W.F., *Photocatalytic Destruction of VOCs in the gas-phase using TiO_2* , Appl. Catal. B: Environmental, Vol 14:1-2:55-68, 1997.
- [2] Avila, B., Bahamonde, A., Balnco, J., Sanchez, B., Cardona, A.I., *Gas-phased Photo assisted Mineralization of Volatile Organic Compounds by Monolithic Titania Catalyst*, Appl. Catal. B: Environmental, Vol 17: 1-, 75-88, 1998.
- [3] Vorontsov, A.V., et.al., *Quantitative Studies on Heterogeneous Gas-phase Photooxidation of CO and Simple VOCs by Air over TiO_2* , Catal. Today, Vol 39:3:207-218, 1997.
- [4] Saadoun, L., et.al., *1,2-Diolate of Titanium as Suitable Precursor for Preparation of Photoactive High Surface of Titania*, Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 21:269-277, 1999.
- [5] Sopyan, I., *Memurnikan Air dengan Teknik Fotokatalisis*, Alami, Vol. 3, No.2, hal. 45-52, 1998.
- [6] Herrmann, J. M., *Heterogeneous Photocatalysis: Fundamental and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants*, Catalysis Today, Vol. 53, pp. 115-129, 1999.
- [7] Herrmann, J.M., et.al., *TiO_2 -based Solar Photocatalytic Detoxification of Water Containing Organic Pollutants. Case Studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of Benzofuran*, Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 17:15-23, 1998.
- [8] Herrman, J.M., Tahiri, H., Ait-Ichou, Y., Lassaletta, G., Gonzalez-Elipse, A.R., & Fernandez, A., *Characterization and Photocatalytic Activity in Aqueous Medium of TiO_2 and Ag- TiO_2 Coatings on Quartz*, Applied Catalysis B: Environmental, 13:3-4:219-228, 1997
- [9] Fernandez, A., Lassaletta, G., Jimenez, V.M., Justo, A., Gonzalez-Elipse, A.R., Herrmann, J.M., Tahiri, H., dan Ait-Ichou, Y., *Preparation and Characterization of TiO_2 Photocatalysts Supported on Various Rigid Supports (Glass, Quartz and Stainless Steel). Comparative Studies of Photocatalytic Activity in Water Purification*, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 7, pp. 49-63, 1995.
- [10] Bauer, R., et.al., *The Photo-penton Reaction and the TiO_2/UV process for Waste Water Treatment-Novel*

- Development, Catal. Today*, Vol 53, pp 131-144, 1999.
- [11] Byrne, J.A., Eggins, B.R., Brown, N.M.D., McKinney, B., dan Rouse, M., *Immobilisation of TiO₂ Powder for the Treatment of Polluted Water*, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 17, pp. 25-36, 1998.
- [12] Sopyan, I., *Fotokatalisis Semikonduktor – Teori Dasar dan Penerapan*, *Majalah BPPT: Teknologi Proses*, Edisi No. LXXXVII/Julii/1998, hal. 129-141, 1998.
- [13] Litter, M.I., *Heterogeneous Photocatalysis : Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems*, [Review] *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 23:2-3: 89-224, 1999.
- [14] Amy, L.L., et.al., *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Result*, *Chem. Rev.* Vol. 95:735-758, 1995.
- [15] Sopyan, I., et.al., *Efficient TiO₂ Powder and Film Photocatalyst with Rutile Crystal Structure*, *Chem. Letter*, pp. 69-70, 1996.
- [16] Sopyan, I., et.al., *A Film Type Photocatalyst Incorporating Highly Active TiO₂ Powder and Fluororesin Binder: Photocatalytic Activity and Long-term Stability*, *J. Electroanal Chemistry* 415, pp. 183-186, 1996.
- [17] Sopyan, I., et. Al., *Higly Efficient TiO₂ Film Photocatalyst. Degradation of Gaseous Acetaldehyde*, *Chem. Letters*, pp. 723-726, 1994.
- [18] Sopyan, I., Watanabe, M., Murasawa, S., Hashimoto, K., dan Fujishima, A., *An Efficient TiO₂ Thin-film Photocatalyst: Photocatalytic Properties in Gas-phase Acetaldehyde Degradation*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98, pp. 79-86, 1996.
- [19] Alemany, L.J., et.al., *Photodegradation of Phenol in Water Using Silica-Supported Titania Catalyst*, *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 13:3-4:289-297, 1997
- [20] Hadjiivanov, K., Redy, B.M., Knozinger, H., *FTIR Study of Low-Temperature Desorption and Co-Adsorption of ¹²CO and ¹³CO on A TiO₂-SiO₂ Mixed Oxide*, *Appl. Catal. A: General*, Vol. 188:355-360, 1999.
- [21] Gunji, T., Sopyan, I., Abe, Y., *Synthesis of Polytitanosiloxanes and Their Transformation to SiO₂-TiO₂ Ceramic Fibers*, *J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 32:3133-3139, 1994.
- [22] Lopez, T., et.al., *Effect of Sulfation Methods on TiO₂-SiO₂ Sol-Gel Catalyst Acidity*, *Appl. Catal. A: General*, Vol. 197:107-117, 2000.
- [23] Sopyan, I., Slamet, *Preparation of TiO₂ Photocatalysts for Environmental Applications Using TiCl₄ and Ti(OPr)₄ as The Starting Materials*. *Prosiding Seminar Nasional Teknologi Proses Kimia II*, C.10:1-8, 2000.
- [24] Gesser, H.D., Goswami, P.C., *Aerogels and Related Porous Materials*, *Chem. Rev.* Vol. 89: 765-788, 1989.
- [25] Zhang, Qinghong, Gao Lian, "Effects of Calcination on The Photocatalytic Properties of Nanosized TiO₂ Powder Prepared by TiCl₄ Hydrolysis", *Journal of Applied Catalysis*, 26, 207-215, 2000.
- [26] S.J Kim, S.D. Park, Y.H. Jeong, D. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, (4), 1999.