

## TITANIUM DIOKSIDA TERDOPING NITROGEN : KAJIAN TENTANG SINTESIS, KARAKTERISASI DAN APLIKASINYA

Cahyorini Kusumawardani

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta

### ABSTRAK

Telah dilakukan kajian tentang material titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) terdoping nitrogen berkaitan dengan sintesis, sifat fisik dan aplikasinya. Titanium dioksida merupakan semikonduktor yang dominan digunakan untuk berbagai aplikasi antara lain di bidang fotokatalis, fotoelektrokimia dan fotovoltaik. Meskipun memiliki banyak kelebihan,  $\text{TiO}_2$  memiliki keterbatasan karena dengan energi beda pita 3,0–3,4 eV  $\text{TiO}_2$  hanya aktif di daerah UV (200–410 nm). Hal tersebut menjadi problem ketika  $\text{TiO}_2$  digunakan untuk aplikasi pemanfaatan sinar matahari, dimana UV hanya 4–5% saja dari spektrum sinar matahari yang sampai di permukaan bumi. Oleh karena itu, untuk meningkatkan efisiensi pemanfaatan sinar matahari, perlu dilakukan usaha untuk meningkatkan respon  $\text{TiO}_2$  terhadap sinar tampak (~45% dari sinar matahari).

Fotoaktivitas  $\text{TiO}_2$  dapat ditingkatkan hingga ke daerah sinar tampak dengan melakukan modifikasi permukaannya melalui doping nitrogen. Berdasarkan kajian yang dilakukan, terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi fotoaktivitas  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen antara lain konsentrasi nitrogen terdoping dan ukuran partikel. Metode preparasi  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen sangat berpengaruh terhadap kedua sifat fisik tersebut, dimana metode pendekatan sol-gel menjadi teknik yang paling efektif untuk mengontrol tingkat doping nitrogen dan ukuran partikel. Adanya nitrogen yang terdoping pada  $\text{TiO}_2$  mampu memberikan pergeseran serapan hingga panjang gelombang 700 nm dan semakin banyak konsentrasi nitrogen terdoping memberikan pergeseran serapan yang semakin lebar ke daerah visibel. Penggunaan material  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen untuk aplikasi fotokatalis dan fotovoltaik memberikan hasil yang jauh lebih efektif dibandingkan  $\text{TiO}_2$  murni.

Kata kunci: doping, fotokatalis, fotoelektrokimia, fotovoltaik

### PENDAHULUAN

Titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) merupakan semikonduktor *wide bandgap* yang dominan diteliti karena aplikasinya yang luas di banyak disiplin kimia seperti katalis oksidasi reduksi selektif [1], reaksi kondensasi [2], katalisis polimerisasi [1], substistusional perfluorinasi olefin, fosfin dan fosfat [3], fotovoltaik [4,5,6], dan fotodegradasi senyawa organik dan anorganik [1]. Hal tersebut berkaitan dengan tingginya fotoaktivitas, kestabilan termal dan kimia, murah dan sifat non toksik yang dimiliki  $\text{TiO}_2$ .

Titanium dioksida ditemukan dalam tiga fase kristal: anatase, rutil dan brookite. Rutil adalah struktur yang paling stabil secara termodinamika, sedangkan anatase ditemukan sebagai bentuk yang paling fotoaktif. Sebagai suatu semikonduktor, fungsi  $\text{TiO}_2$  dipengaruhi oleh besarnya energi beda pita (*bandgap*) yang dapat dijelaskan sebagai batas energi yang menentukan elektron dapat berpindah antar pita dimana energi beda pita menetapkan suatu pita valensi yang terisi dan pita konduksi kosong dengan energi lebih tinggi. Ketika  $\text{TiO}_2$  diradiasi dengan sinar yang memiliki energi sama atau lebih tinggi dari energi beda pita, terjadi perpindahan muatan dari pita valensi ke pita konduksi sehingga menghasilkan suatu *hole* dan elektron bebas. Spesies tersebut dapat mengalami rekombinasi kembali atau bermigrasi ke permukaan dan bereaksi dengan adsorbat yang terikat di permukaan, umumnya oksigen atau air pada sebagian besar proses fotooksidatif.

Fase anatase  $\text{TiO}_2$  memiliki energi beda pita 3,2 eV; fase rutil 3,0 eV dan fase brookite 3,4 eV pada suhu kamar [7]. Harga energi beda pita tersebut berhubungan dengan maksimal serapan panjang gelombang berkisar mulai 365

hingga 413 nm (daerah UV). Hal tersebut menjadi problem yang besar dalam aplikasi spektrum matahari berbasis  $\text{TiO}_2$  karena hanya 4 – 5% dari sinar matahari yang teremisi pada daerah UV sehingga berbagai usaha dilakukan untuk memperbaiki respon  $\text{TiO}_2$  terhadap sinar tampak [8].

Peningkatan fotoaktivitas  $\text{TiO}_2$  telah dilakukan dengan melakukan doping permukaan  $\text{TiO}_2$ . Ketika dilakukan terhadap semikonduktor, doping dapat diartikan sebagai penambahan pengotor intensional pada material semikonduktor dengan tujuan untuk memodifikasi karakteristik elektroniknya, sehingga dopan yang ideal harus dapat meningkatkan tepi pita valensi dan menurunkan energi beda pita tanpa menurunkan pita konduksi. Sebaiknya dopan dapat meminimalkan rekombinasi elektron-*hole* sehingga dapat mengurangi kehilangan hasil kuantum. Selain itu, doping tidak menyebabkan suatu instabilitas baik termal maupun kimia dan tidak mahal untuk dilakukan. Sejumlah metode telah diteliti mampu menurunkan energi beda pita  $\text{TiO}_2$ .

Metode umum yang sukses digunakan untuk aplikasi fotovoltaiik dilakukan dengan menambahkan berbagai senyawa *dye* organik seperti kompleks rutenium ke permukaan [9]. Kelemahan metode ini terletak pada mahalnya senyawa *dye* dan beberapa *dye* mudah terdegradasi dengan keberadaan oksigen [10]. *Dye* rutenium juga tidak dapat digunakan dalam larutan berair karena akan tercuci dari permukaan  $\text{TiO}_2$ . Reduksi  $\text{TiO}_2$  melalui hidrogenasi juga telah dipelajari [11]. Metode ini dapat memperkecil beda pita dan memberikan respon terhadap sinar visibel, tetapi menurunkan energi pita konduksi sehingga menurunkan aktivitas fotokatalitik reduksi dari sistem.

Metode lain untuk memperpendek beda pita adalah mendoping semikonduktor dengan logam dan non logam. Doping  $\text{TiO}_2$  dengan ion logam dengan konsentrasi kurang dari 2 mol% memberikan banyak perubahan pada sifat elektronik, struktur dan kestabilan termal  $\text{TiO}_2$ . Doping  $\text{TiO}_2$  dengan ion logam umumnya dilakukan melalui proses implantasi ion dimana ion dengan energi tinggi ditembakkan dan dipenetrasikan ke permukaan  $\text{TiO}_2$  dan berinteraksi dengan atom di bawah permukaan. Aplikasi implantasi ion sebagai doping semikonduktor akan menghasilkan pembawa muatan pada kisi-kisi yang kemudian memberikan perubahan sifat elektronik. Keuntungan metode yang dapat berulang ini ketika diaplikasikan pada substrat nanopartikel adalah bahwa bagian semikonduktor yang akan dimodifikasi dapat dipilih. Penelitian telah dilakukan pada penggunaan logam mulai dari alkali, alkali tanah, transisi dan unsur lantanida termasuk metaloid seperti Sb. Sebagian besar dari logam-logam tersebut kecuali Cr, Pt dan V, tidak menunjukkan peningkatan fotoaktivitas dibandingkan  $\text{TiO}_2$  murni yang dapat dikarakterisasi dengan hanya terjadi sedikit pergeseran merah pada pengukuran absorbansi. Meskipun ion logam seperti Cr, Pt dan V mampu memberikan perubahan absorbansi hingga daerah visibel (~550nm), tingginya biaya membuat kelayakan metode ini menjadi perdebatan [12].

*Coupling* semikonduktor untuk memodifikasi permukaan  $\text{TiO}_2$  dilakukan menggunakan nanopartikel semikonduktor yang lain membentuk nanokomposit. *Low bandgap* sulfida dan selenida seperti CdS, CdSe,  $\text{FeS}_2$  dan  $\text{RuS}_2$  telah diteliti digunakan sebagai semikonduktor *coupling*  $\text{TiO}_2$ . Pasangan semikonduktor tersebut menunjukkan fotoaktivitas yang menjanjikan, tetapi proses preparasi sampai aplikasinya membutuhkan usaha yang kompleks [11]. Selain itu, penggunaannya sangat dipertimbangkan karena karakteristik yang merugikan seperti toksisitas logam berat yang digunakan dan kepekaan terhadap korosi fotoanoda [13].

Usaha yang baru intensif dilakukan untuk menggeser serapan  $\text{TiO}_2$  ke daerah sinar tampak adalah substitusi unsur non logam terhadap sisi oksigen pada kisi  $\text{TiO}_2$ , terutama sejak Asahi et.al. (1991) melaporkan doping anion seperti N, C, S P dan F pada  $\text{TiO}_2$  mampu menggeser serapan hingga ~500nm

[14]. Dari beberapa unsur non logam tersebut, nitrogen ditemukan sebagai dopan paling efektif karena ukurannya yang tidak jauh berbeda dengan oksigen dan energi ionisasinya yang kecil.<sup>14</sup> Oleh karena itu TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen menjadi sistem yang paling banyak dipelajari dan berbagai usaha terus dikembangkan berkaitan dengan sintesis, karakterisasi dan aplikasinya.

Nanopartikel TiO<sub>2</sub> mesopori memiliki beberapa kelebihan sifat seperti luas permukaan dan perpindahan muatan karena induksi foton yang mudah ditingkatkan.<sup>15</sup> Luas permukaan yang tinggi membantu ekspose yang efektif terhadap sinar dan memfasilitasi reaksi fotokimia di permukaan, sedangkan mudahnya perpindahan muatan karena induksi foton membantu proses penangkapan dan pendonasian elektron yang terinduksi foton. Sifat tersebut juga diharapkan memberikan manfaat pada sistem TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen, sehingga untuk memanfaatkan keunggulan sifat material ukuran nano perlu dikembangkan nanopartikel mesopori TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen.

Banyaknya faktor yang mempengaruhi fotoaktivitas TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen, maka perlu dilakukan suatu kajian mengenai metode sintesis dan karakterisasi TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen yang memiliki prospek menghasilkan material responsif terhadap sinar tampak. Selain itu, perlu dikaji juga mekanisme respon TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen berdasarkan perubahan struktur elektronik terhadap sinar tampak untuk mengetahui faktor-faktor yang mempengaruhi fotoaktivitasnya berkaitan dengan efisiensi dan efektivitas aplikasinya.

## PEMBAHASAN

### 1. Sintesis TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen

Material TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen mulai dilaporkan pada awal 1990-an. Setelah studi yang dilakukan oleh Asahi et.al., banyak metode dikembangkan untuk menambahkan N ke TiO<sub>2</sub> dengan formulasi yang berbeda seperti lapis tipis, powder dan nanopartikel [15]. Secara umum, sintesis TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen dapat diklasifikasikan menjadi dua metode utama yaitu secara fisik dan kimia. Metode fisik untuk men-doping nitrogen ke TiO<sub>2</sub> antara lain teknik implantasi ion [16], magnetron sputtering [17], plasma-enhanced vapor deposition [18], dan pulsed laser deposition [19]. Teknik sputtering dan implantasi digunakan pada preparasi lapis tipis kristal tunggal atau polikristal TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen. Strategi metode ini yaitu dengan memperlakukan langsung film TiO<sub>2</sub> dengan aliran gas mengandung N yang berenergi tinggi [18]. Pada teknik pulsed laser deposition, laser Nd:YAG difokuskan pada target kawat titanium dalam atmosfer campuran gas (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) menghasilkan titanium terdoping pada permukaan gelas mikroskop. Teknik doping ini umumnya menghasilkan lapis tipis TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen tipe anatase dengan kandungan nitrogen 2–4,4% [19].

Metode kimia doping nitrogen antara lain sintesis sol-gel [20], metode sintesis hidrolitik [21], kalsinasi powder atau nanotube TiO<sub>2</sub> pada temperatur tinggi dalam atmosfer N [22], nitrasasi langsung dengan garam alkil amonium [23], dan oksidasi titanium nitrida [24].

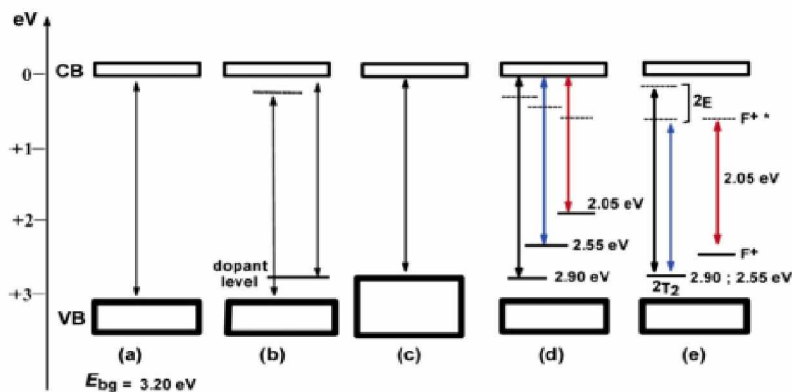
Metode sol gel dengan berbagai variasinya, merupakan metode yang paling umum digunakan untuk mensintesis nanopartikel TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen, terutama karena dengan metode sol-gel lebih mudah mengontrol tingkat doping nitrogen dan ukuran partikel dengan variasi simple kondisi eksperimen seperti laju hidrolisis, pH larutan dan sistem pelarut. Pada metode ini, spesies prekursor Ti (seperti TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> atau titanium (IV) tetraisopropoksida) dihidrolisis dan dipolimerisasi umumnya dengan larutan prekursor N seperti amoniak dan amina organik sebagai dopan nitrogen. Gel yang diperoleh kemudian dikeringkan dan dikalsinasi baik dalam atmosfer udara maupun amoniak selama waktu tertentu. Penggunaan pendekatan sol-gel

dapat menghasilkan nanopartikel TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen dengan konsentrasi doping 1% hingga 20% [25]. Kalsinasi yang cukup dapat menghilangkan sebagian besar residu organik pada permukaan dan meninggalkan tingkat doping N yang cukup tinggi pada nanopartikel yang dihasilkan [26].

## 2. Karakterisasi fisik dan kimia TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen

### a. Studi teoritis struktur elektronik TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen.

Meskipun sebagian besar studi teoritis dan eksperimen yang dilakukan selama dekade terakhir mengindikasikan efektivitas TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen dalam meningkatkan fotoaktivitas di daerah visibel masih menjadi perdebatan tentang bagaimana prosedur doping nitrogen sesungguhnya mempengaruhi struktur pita elektronik TiO<sub>2</sub>. Perhitungan teoritis menunjukkan bahwa nitrogen terdoping pada matriks TiO<sub>2</sub> dapat mengubah struktur pita elektronik titania dengan menggabungkan orbital 2p nitrogen dan orbital 2p oksigen sehingga efektif memperpendek energi beda pita material secara signifikan [26]. Pada sisi lain, perhitungan DFT lebih mengindikasikan pada pembentukan keadaan 2p nitrogen tambahan di antara pita titania daripada efek pemendekan energi beda pita. Lebih jauh lagi, dilaporkan perhitungan TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen tipe anatase dan rutil menunjukkan bahwa keadaan 2p nitrogen tetap terlokalisasi dan membentuk tingkat beda pita antara daripada bergabung dengan 2p oksigen [27]. Telah dilaporkan juga bahwa konsentrasi N secara signifikan dapat mempengaruhi mekanisme perubahan struktur pita. Ketika tingkat doping mencapai konsentrasi kritis, pemendekan tepi pita mungkin terjadi dengan adanya hibridisasi keadaan 2p N dengan 2p O hanya ketika konsentrasi N terdoping melebihi 20% pada TiO<sub>2</sub> anatase. Serpone [28] melaporkan kemungkinan perubahan struktur elektronik yang disebabkan oleh dopan seperti pada Gambar 1, dimana beberapa dopan yang dinyatakan sebagai a, b, c, d dan e mengindikasikan bahwa sebagian besar studi teoritis memilih pendapat bahwa orbital N terlokalisasi pada beda pita [28].

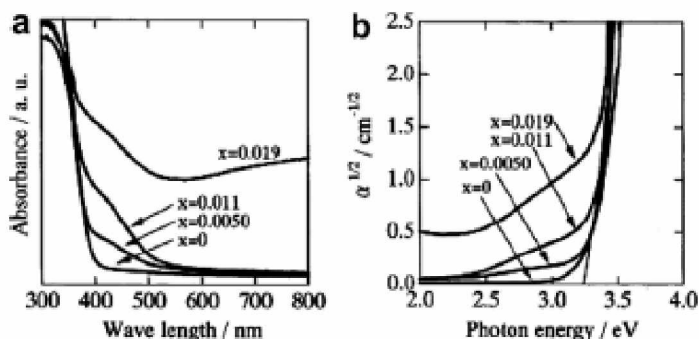


Gambar 1 Beberapa skema untuk menggambarkan perubahan struktur beda pita yang mungkin pada TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen tipe anatase dengan beberapa non logam (a) beda pita TiO<sub>2</sub>-pristin, (b) TiO<sub>2</sub> dengan tingkat dopan terlokalisasi dekat pita valensi, (c) Penyempitan beda pita karena pelebaran pita valensi, (d) tingkat dopan terlokalisasi dan transisi elektronik ke pita konduksi dan (e) transisi elektronik dari tingkat doping dekat pita valensi yang berkaitan dengan keadaan tereksitasi Ti<sup>3+</sup> dan pusat F<sup>+</sup>

### b. Sifat optik nanopartikel TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen

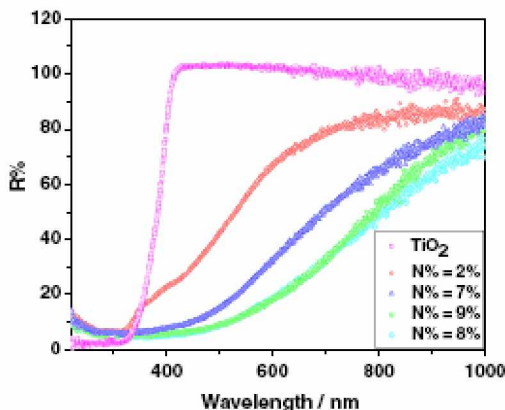
Evaluasi sifat optik merupakan cara yang paling mudah untuk menentukan efek doping pada matriks TiO<sub>2</sub>. Spektroskopi UV-Vis merupakan teknik yang paling banyak digunakan untuk mempelajari sifat optik

nanopartikel  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen. Sebagian besar studi menunjukkan bahwa nanopartikel  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen biasanya memberikan peningkatan absorpsi antara 400–700 nm tergantung pada kondisi preparasi. Seperti ditunjukkan pada Gambar 2 yaitu spektra UV-Vis  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen dengan tingkat doping nitrogen yang berbeda, mengindikasikan bahwa pergeseran serapan sinar tampak semakin melebar dengan meningkatnya konsentrasi nitrogen terdoping [29].



Gambar 2 (a) Spektra absorpsi optik  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen dan *powder*  $\text{TiO}_2$   
(b) Grafik fungsi Kubelka-Munk  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen dan *powder*  $\text{TiO}_2$

Metode alternatif untuk mempelajari sensitivitas  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen terhadap sinar tampak adalah menggunakan spektroskopi difusi reflektansi yang menyertakan pengukuran sifat optik padat secara langsung. Sebagian besar nanopartikel menunjukkan pergeseran merah yang juga berhubungan dengan tingkat doping nitrogen. Lebih jauh lagi, untuk sampel dengan tingkat doping yang lebih tinggi akan memberikan pergeseran tepi pita ke panjang gelombang yang lebih lebar (Gambar 3).



Gambar 3. Spektra difusi reflektansi nanopartikel  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen, tingkat doping dianalisis dengan XPS: 2%, 7%, 8% dan 9%

### c. Studi X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) $\text{TiO}_2$ terdoping nitrogen

XPS memberikan informasi tentang komposisi, struktur elektronik dan lingkungan kimia setiap elemen di suatu permukaan sampai beberapa nanometer ke dalam material. Oleh karena itu, XPS merupakan teknik yang paling banyak digunakan untuk mempelajari nanopartikel  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen. Untuk nanopartikel kecil, terutama partikel dengan diameter <10nm, XPS sebenarnya menggambarkan material keseluruhan. Beberapa studi XPS awal pada struktur elektronik  $\text{TiO}_2$  murni dan titanium oksinitrida memberikan standar yang cukup bagus untuk mempelajari  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen. Pada

studi XPS awal oksidasi TiN murni, puncak 1s N terletak pada 396 eV yang dinyatakan sebagai b-N pada TiN, puncak pada 397,5 eV sebagai a-N<sub>2</sub> dan puncak pada 400 eV dan 405 eV merujuk pada NaNO<sub>3</sub>. Energi ikatan 1s N sangat tergantung pada metode sintesis yang digunakan, sebagian besar literatur memberikan energi ikatan 1s N ditemukan antara 396 eV dan 408 eV. Kisaran energi ikatan ini mempengaruhi sensitivitas struktur elektronik nitrogen terhadap lingkungan kimianya [30].

Untuk daerah 2p Ti, terutama 2p<sub>3/2</sub> Ti terletak antara TiO<sub>2</sub> murni (459 eV) dan TiN murni (455 eV). Observasi tersebut menunjukkan bahwa ion Ti pusat sangat sensitif terhadap lingkungan elektronik di sekitarnya. Dengan menambahkan muatan negatif N ke dalam matriks, energi ikatan Ti secara signifikan menjadi lebih rendah. Untuk daerah 1s O, penambahan N tidak menyebabkan banyak perubahan seperti daerah 2p Ti. XPS *core-level* menunjukkan tingkat doping N, lingkungan kimia dan struktur elektronik berubah selama doping [31]. Tetapi XPS tidak dapat menunjukkan mekanisme doping dan perubahan struktur pita.

#### d. Studi Electron Paramagnetic Resonance (EPR) TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen

Meskipun banyak pendekatan teoritis maupun eksperimen telah membuktikan efektivitas doping nitrogen pada pergeseran respon optik TiO<sub>2</sub> ke daerah visibel, spesies N aktif dan intermediet fotokatalitik sesungguhnya belum dapat dijelaskan. Teknik EPR merupakan metode yang dapat digunakan untuk mempelajari spesies aktif pada TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen dan fotoreaksi pada permukaannya. Sejak awal mempelajari TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen, satu poin utama yang menjadi perdebatan adalah lokasi dan keberadaan spesies pada matriks *host* yang bertanggung jawab terhadap aktivitas di daerah sinar tampak. EPR menjadi teknik yang mampu membantu untuk mengkaraktisasi sifat paramagnetik dari defek dan sisi pengotor pada matriks padat. Telah dilaporkan bahwa karakterisasi EPR menunjukkan dua tipe sisi paramagnetik (radikal NO netral dan ion radikal NO<sub>2</sub><sup>2-</sup>) ditemukan pada TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen yang dipreparasi dengan metode sol gel [32].

EPR juga digunakan untuk studi mekanisme fotoaktivitas TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen di daerah visibel. Prokes et. al. menyatakan resonansi pada  $g = 2,0035$  sebagai pusat *hole* dekat permukaan nanopartikel, yang menjadi lebih besar ketika ditambahkan N dan menyebabkan aktivitas di daerah sinar tampak. Di sisi lain, Zhu et. al. [33] menggunakan ESR untuk mempelajari spesies aktif selama fotodekomposisi senyawa organik. Pengukuran ESR tersebut menunjukkan bahwa spesies aktif pada fotoreaksi adalah  $\cdot\text{OH}$  dan O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

#### e. Studi spektroskopi IR

Sejak sebagian besar nanopartikel TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen dipreparasi melalui metode sol gel yang menggunakan reagen organik selama sintesis, pengaruh residu organik permukaan terhadap sifat fotokatalis tersebut belum pernah dinyatakan. FT-IR merupakan teknik yang umum digunakan untuk karakterisasi residu organik. Metode paling efektif untuk menghilangkan residu organik permukaan adalah dengan mengkalsinasi material pada temperatur yang meningkat. Akan tetapi, temperatur kalsinasi yang tinggi juga akan menyebabkan hilangnya dopan dari TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen. Oleh karena itu, temperatur kalsinasi yang cukup menjadi sangat penting terhadap aktivitas TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen. Belver et. al. melaporkan studi lengkap tentang evolusi efluen gas selama kalsinasi di bawah kondisi dengan dan tanpa O<sub>2</sub> menggunakan spektroskopi IR untuk memonitor perubahan dalam sistem, diperoleh bahwa ikatan C–N putus sebelum ikatan C–C dan keberadaan oksigen selama kalsinasi memfasilitasi penghilangan kandungan N dari material pada temperatur rendah [34]. Perlakuan *post-heat* juga merupakan faktor yang sangat penting pada determinasi aktivitas fotokatalitik nanopartikel TiO<sub>2</sub> terdoping

nitrogen dan IR merupakan metoda yang sangat powerful untuk memonitor struktur kimia permukaan dari fotokatalis.

### 3. Aplikasi material TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen

#### a. Fotodekomposisi polutan

TiO<sub>2</sub> telah terbukti sebagai fotokatalis yang paling menjanjikan karena murah dan memiliki fotostabilitas dan fotoaktivitas tinggi [35]. Oleh karena itu, salah satu aplikasi penting material TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen adalah dekomposisi polutan yang susah dihilangkan dalam air dan udara. Aktivitas fotokatalis TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen di daerah visibel terbukti bekerja baik dalam larutan maupun fase gas.

Perkembangan industri yang pesat di seluruh dunia menghasilkan sejumlah besar polutan organik yang terkandung dalam sistem air dan banyak dari polutan tersebut sangat berbahaya bagi seluruh sistem ekologi karena dapat terakumulasi dan tidak mudah terdekomposisi. Salah satu solusi untuk mengatasi problem tersebut adalah penggunaan fotokatalis dan sinar matahari untuk mendekomposisi polutan tersebut menjadi fotoproduk yang lebih tidak berbahaya. Material TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen merupakan salah satu fotokatalis yang menjanjikan di masa mendatang, terutama dekomposisi senyawa *dye* organik. Asahi, et. al. melaporkan fotodekomposisi metilen biru (MB) pada lapis tipis TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen di bawah radiasi sinar tampak [15]. Material TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen juga dilaporkan efektif untuk dekomposisi tiga senyawa azo (asam orange 7/AO7, procion red MX-5B/MX-5B dan Reaktif black 5/RB5) [34], 4-klorofenol [35], 2-propanol [35], trikloroetilen, fenol [35] dan etilen glikol [35].

#### 2. Splitting air dan sel surya

Efisiensi konversi energi matahari menjadi energi listrik merupakan tantangan terbesar pada bidang aplikasi berbasis material titanium dioksida. Penelitian tentang TiO<sub>2</sub> telah dikembangkan secara ekstensif selama dekade terakhir, dengan fokus yang sedang menarik untuk diteliti adalah peningkatan serapan TiO<sub>2</sub> ke daerah sinar tampak untuk menangkap energi matahari dengan lebih efisien. Doping nitrogen menjadi cara yang menjanjikan sekaligus menantang untuk mencapai tujuan tersebut.

Lindgren (2003) melaporkan tentang sifat fotoelektrokimia dan mengukur *incident photon-to-electron efficiency/IPCE* lapis tipis TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen. Lapis tipis tersebut menunjukkan peningkatan IPCE di daerah visibel tetapi menurunkan efisiensi di daerah UV [36]. Shatkivel, et. al. melaporkan fotovoltase sirkuit terbuka pada pH berbeda dari *powder* TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen dan mengamati penyempitan energi beda pita sebesar 40 – 80 meV [37]. Penambahan nitrogen pada TiO<sub>2</sub> menunjukkan peningkatan efisiensi konversi energi, dimana ditemukan bahwa semakin besar konsentrasi nitrogen terdoping juga meningkatkan efisiensi konversi. Salah satu cara untuk meningkatkan performa sel surya juga dapat dilakukan dengan mengontrol ukuran partikel. Meskipun lapis tipis mampu mencapai ukuran di bawah 100nm dengan performa sinar tampak yang lebih baik, penurunan ukuran partikel hingga di bawah 10nm dapat menjadi pendekatan yang menjanjikan [33].

Semua penelitian telah melaporkan bahwa penambahan nitrogen pada TiO<sub>2</sub> meningkatkan performa fotokatalis, pada aplikasi *splitting* air belum dapat dipastikan apakah O<sub>2</sub> juga tercipta karena fotogenerasi *hole* pada tingkat N melalui oksidasi empat elektron H<sub>2</sub>O. Oleh karena itu, dalam beberapa kasus, fotoarus anodik yang teramati dapat juga diinduksi oleh eksitasi beda pita TiO<sub>2</sub> daripada induksi serapan pita N terhadap sinar tampak. Ketika hanya sejumlah H<sub>2</sub> yang ditentukan, timbulnya *hole* menjadi tidak jelas [35].

## KESIMPULAN

Metode kimia basah untuk mendoping nitrogen pada TiO<sub>2</sub> merupakan metode paling menjanjikan untuk mempersiapkan material aktif di daerah sinar tampak, di antara beberapa cara preparasi material TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen, pendekatan kimia merupakan pendekatan yang paling simpel dan efektif. Sejumlah aplikasi potensial meningkat dan menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen sangat berpotensi untuk aplikasi di bidang konversi energi dan pembersihan lingkungan.

## DAFTAR PUSTAKA

- Fox, M. A.; Chen, C. C. Porous TiO<sub>2</sub> structured produced by templating polimer gel *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6757
- Dunn, W. W.; Aikawa, Y.; Bard, A. J. Synthesis and Evolution of PbS Nanocrystals through a Surfactant-Assisted Solvothermal Route, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6893
- Wang, C. M.; Mallouk, T. E. Template Synthesis and Photocatalytic Properties of Porous Metal Oxide Spheres Formed by Nanoparticle Infiltration *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2016
- Fujishima, A.; Honda, K., New fotovoltaic device based on titanium oxide, *Nature (London)*, **1972**, *238*, 37
- Tsuji, H.; Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A.; The influence of binding state of organic dye-molecules to TiO<sub>2</sub> electrode surface on photoelectrochemical performance *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13406
- Khan, S. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> *Science*, **2002**, *297*, 2243
- Wunderlich, W., Oekermann, T., Miao, L., Hue, N. T., Tanemura, S. and Tanemura, M., An overview of semiconductor photocatalysis *J. Ceram. Process. Res.*, **2004**, *4*, 342
- Anpo, M; Takeuchi, M. Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis *J. Catal.*, **2003**, *216*, 505
- O Reagen, B.; Gratzel, M. A low-cost, High Efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Film *Nature*, **1991**, *353*, 737
- Kisch, H.; Macyk, W. Role of nanoparticles in photocatalysis, *Chem. Phys. Chem.*, **2002**, *3*, 399
- Barnard, A.; Zapol, P. Deep-Level Optical Spectroscopy Investigation of N-Doped TiO<sub>2</sub> Films *Phys. Rev. B.*, **2004**, *70*, 235403
- Wang, J.; Zhu, W.; Zhang, Y.; Liu, S. Synthesis of Excellent Visible-Light Responsieve TiO<sub>2</sub>—xNy Photocatalyst by a Homogeneous Precipitation-Solvothermal Process, *J. Phys. Chem. C.*, **2006**, *111*, 1010
- Sato, S. Visible Light Activity and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *123*, 126



- Che, M.; Naccache, C. Phase-Compositional Control and Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped Titania Via Solvothermal Process *Chem. Phys. Lett.*, **1971**, *8*, 45
- Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science*, **2001**, *293*, 269
- Diwald, O.; Thompson, T.; Zubkov, T.; Goralski, E.; Walck, S.; Yates, J. The Effect of Nitrogen Ion Implantation of the Photoactivity of TiO<sub>2</sub> Rutile Single Crystals *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 6004
- Ihara, T.; Miyoshi, M.; Iriyama, Y.; Matsumoto, O.; Sugihara, S. Enhanced Nitrogen Doping in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles *Appl. Catal. B*, **2003**, *42*, 403
- Livraghi, S.; Votta, A.; Paganini, M.; Giamello, E. Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO<sub>2</sub> Film Electrodes *Chem. Commun.* **2005**, 498
- Lin, Y.; Tseng, Y.; Huang, J.; Chao, C.; Chen, C.; Wang, I. Engineering of solar photocatalytic detoxification and disinfection processes *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, 1616
- Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity Of TiO<sub>2</sub>-xN<sub>x</sub> Powders *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *107*, 5483
- Di Valentin, C.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; Livraghi, S.; Giamello, E. Photoelectron Spectroscopic Investigation of Nitrogen-Doped Titania Nanoparticles *J. Phys. Lett. B*, **2005**, *109*, 11414
- Jang, J.; Kim, H.; Ji, S.; Bae, S.; Jung, J.; Shon, B.; Lee, J. *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179*, 1067
- Vitiello, R.; Macak, J.; Ghicov, A.; Tsuchiya, H.; Dick, L.; Schmuki, P. N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube With Visible Light Activity *Electrochem. Commun.*, **2006**, *8*, 544
- Gole, J.; Stout, J.; Burda, C.; Lou, Y.; Chen, X. Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale, *J. Phys. Chem B*, **2004**, *108*, 1230
- Morikawa, T.; Asahi, R.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**, *40*, L561
- Ghicov, A.; Macak, J.; Tsuchiya, H.; Kunze, J.; Haeublein, V.; Frey, L.; Schmuki, P. *NanoLett.*, **2006**, *6*, 1080
- Chen, S.; Zhang, P.; Zhuang, D.; Zhu, W. Investigation of Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, *Catal. Commun.*, **2004**, *5*, 677

- Hong, Y.; Bang, C.; Shin, D.; Uhm, H. Photoelectrochemical Study of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide for Water Oxidation *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *413*, 454
- Xu, P.; Mi, L.; Wang, P. The absolute positions of conduction and valence bands of selected semiconducting materials *J. Crystal Growth*, **2006**, 433
- Toyota Central R&D, Am. Ceramic Soc. Bull., **2006**, *85*, 23
- Guan, K. *Surface and Coatings Tech.*, **2005**, *191*, 155
- Yamaguchi, S.; Sekiguchi, T.; Ikushima, K.; Akahane, S.; Aoki, K.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Taga, Y. Dental Bleaching Agent Set and the Method For Bleaching Teeth. U.S. Patent 2004180008A1, 2004
- Gribb, A. & Banfield, J.. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *The American Mineralogist*, **1997**, *82*, 7-8, 717-728
- Hotsenpiller, P.; Bold, J.; Farnet, W.; Lowekamp, J.; Rohrer, G *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 3216
- Munoz, I.; Rieraldevall, J.; Torrades, F.; Peral, J.; Domenech, X. *Solar Energy*, **2005**, *79*, 369
- Lindgren, T; Almquist, C. & Biswas, P., Photoelectrochemical and Optical *Properties* of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering, *Journal of Catalysis*, **2003**, *212*, 145-156
- Shatkivel, C; Zhang, S; Wei, H, The Effect of Nitrogen Ion Implantation of the Photoactivity of TiO<sub>2</sub>Rutile Single Crystals, *Physical Reviews B*, **2002**, *66*, 732021