



**VARIASI RASIO MOL UREA/TiO₂ DAN SUHU KALSINASI PADA
SINTESIS TiO₂ NANOTUBE TERDOPING N MENGGUNAKAN METODE
COHYDROTHERMAL**

SKRIPSI

Oleh

**Hafidil Rizal
NIM 171810301032**

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS JEMBER

2022



**VARIASI RASIO MOL UREA/TiO₂ DAN SUHU KALSINASI PADA
SINTESIS TiO₂ NANOTUBE TERDOPING N MENGGUNAKAN METODE
COHYDROTHERMAL**

SKRIPSI

diajukan guna melengkapi tugas akhir dan memenuhi salah satu syarat untuk menyelesaikan studi pada Jurusan Kimia (S1) dan mencapai gelar Sarjana Sains

Oleh
Hafidil Rizal
NIM 171810301032

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER
2022**

PERSEMBAHAN

Skripsi ini saya persembahkan kepada :

1. Kedua orang tua saya yaitu Alm. Bapak Muhammad Toher dan Ibu Nur Hayati yang selalu memberikan doa dan dukungan selama ini hingga mampu menyelesaikan studi dengan baik;
2. Kakak saya yaitu Nurin Hidayati dan Muhammad Ali Wafi yang ikut membantu memberikan dukungannya baik secara doa maupun finansial selama ini;
3. Ibu Tanti Haryati S.Si., M.Si. selaku Dosen Pembimbing Utama dan Ibu Novita Andarini S.Si., M.Si. selaku Dosen Pembimbing Anggota yang telah sabar meluangkan waktu, tenaga, dan pikiran dalam membimbing saya menyelesaikan tugas akhir;
4. Semua guru saya di TK Al-Islah, SDN Sukamakmur 01, SMP Negeri 02 Jenggawah, dan SMAN 4 Jember serta bapak ibu dosen di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam yang telah mendidik dan memberikan ilmu yang sangat bermanfaat;
5. Almamater tercinta, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember;
6. Semua teman-teman yang tidak bisa saya sebutkan satu-persatu;
7. Seluruh pihak yang tidak dapat disebutkan satu-persatu yang turut membantu dalam penyelesaian skripsi ini.

MOTTO

Sesungguhnya Allah tidak akan mengubah keadaan suatu kaum hingga mereka merubah keadaan yang ada pada diri mereka sendiri.
(terjemahan Surat *Ar-Rad* ayat 11)*)



*)Departemen Agama Republik Indonesia. 1998. *Al Qur'an dan Terjemahannya*. Semarang: PT Kumudasmoro Grafindo.

PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Hafidil Rizal

NIM : 171810301032

menyatakan dengan sesungguhnya bahwa skripsi yang berjudul “Variasi Rasio Mol Urea/TiO₂ Dan Suhu Kalsinasi Pada Sintesis TiO₂ Nanotube Terdoping N Menggunakan Metode *Cohydrothermal*” adalah benar-benar hasil karya sendiri, kecuali apabila dalam pengutipan substansi disebutkan sumbernya, dan belum pernah diajukan pada institusi manapun, serta bukan karya jiplakan. Saya bertanggungjawab atas keabsahan dan kebenaran isinya sesuai dengan sikap ilmiah yang harus dijunjung tinggi.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya, tanpa ada tekanan dan paksaan dari pihak manapun serta bersedia mendapat sanksi akademik jika ternyata di kemudian hari pernyataan ini tidak benar.

Jember, 21 Mei 2022
Yang menyatakan,

Hafidil Rizal
NIM 171810301032

SKRIPSI

**VARIASI RASIO MOL UREA/TiO₂ DAN SUHU KALSINASI PADA
SINTESIS TiO₂ NANOTUBE TERDOPING N MENGGUNAKAN METODE
COHYDROTHERMAL**

Oleh

Hafidil Rizal
NIM 1718103010324

Pembimbing

Dosen Pembimbing Utama : Novita Andarini, S.Si., M.Si.
Dosen Pembimbing Anggota : Tanti Haryati, S.Si., M.Si.

PENGESAHAN

Skripsi berjudul “Variasi Rasio Mol Urea/TiO₂ dan Suhu Kalsinasi Pada Sintesis TiO₂ Nanotube Terdoping N Menggunakan Metode *Cohydrothermal*” karya Hafidil Rizal telah diuji dan disahkan pada:

Hari, Tanggal :

Tempat : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas
Jember

Tim Penguji:

Ketua,

Anggota I,

Novita Andarini , S.Si., M.Si.
NIP 197211122000032001

Tanti Haryati, S.Si., M.Si.
NIP 198010292005012002

Anggota II,

Anggota III,

Yudi Aris Sulistiyo, S.Si., M.Si..
NIP 198809242014041001

Dwi Indarti, S.Si., M.Si..
NIP 197409012000032004

Mengesahkan,
Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Jember,

Drs. Achmad Sjaifullah M.Sc., Ph.D.
NIP 195910091986021001

RINGKASAN

Variasi Rasio Mol Urea/TiO₂ dan Suhu Kalsinasi Pada Sintesis TiO₂ Nanotube Terdoping N Menggunakan Metode *Cohydrothermal*; Hafidil Rizal; 171810301032; 51 halaman; Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

TiO₂ *nanotube* terdoping N merupakan material fotokatalisis semikonduktor yang dapat aktif pada sinar tampak dengan morfologi berbentuk tabung-tabung yang memiliki panjang, tebal dan diameter. TNT-N sering digunakan sebagai material fotokatalis dalam mendegradasi polutan/zat warna karena memiliki luas permukaan yang besar. Salah satu metode sintesis TNT-N yaitu *Cohydrothermal*. Keunggulan dari metode ini adalah memperoleh produk berupa nanotube dan penyisipan dopan dalam satu waktu, proses pengerjaan yang sederhana, mudah dimodifikasi, mudah memperoleh morfologi *nanotube* dan sesuai untuk proses produksi dalam jumlah besar. Sintesis TNT-N dengan metode *Cohydrothermal* masih jarang dipelajari terutama pada pengaruh rasio mol urea/TiO₂ dan suhu kalsinasinya. Prekursor TiO₂ *micropowder* digunakan pada penelitian ini karena memiliki harga yang lebih terjangkau. Tujuan pada penelitian ini adalah (i) mempelajari karakteristik TiO₂ nanopartikel (TNP) hasil sintesis hidrotermal, (ii) mempelajari pengaruh variasi rasio mol urea/TiO₂ terhadap fase kristal TiO₂ *anatase* dan energi *bandgap* pada TNT-N hasil sintesis dan (iii) mempelajari pengaruh variasi kalsinasi terhadap kristalinitas fase kristal TiO₂ *anatase*, luas permukaan dan energi *bandgap* pada TNT-N hasil sintesis.

Penelitian ini terdiri dari beberapa tahapan yaitu (i) sintesis TNP (hidrotermal tahap pertama), (ii) sintesis TNT-N (Kohidrotermal), dan (iii) karakterisasi morfologi, fasa kristal, energi *bandgap*, dan luas permukaan sampel TNT-N. Sintesis TNP dilakukan menggunakan metode hidrotermal pertama, sedangkan sintesis TNT-N dilakukan pada hidrotermal kedua (Kohidrotermal). Sintesis TNT-N yang pertama dilakukan menggunakan variasi rasio mol urea/TiO₂ sebesar 0.6:1, 1.6:1, dan 2.6:1 dengan menggunakan suhu kalsinasi 300°C. Sintesis

TNT-N juga dilakukan variasi suhu kalsinasi sebesar 250°C, 300°C, dan 350°C dengan rasio mol urea/TiO₂ yang digunakan yaitu 2.6:1. Sampel TNT-N yang diperoleh dari Kohidrotermal dikarakterisasi menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopy*), BET (*Brenauer, Emmet, Teller*), dan XRD (*X-ray Diffraction*), FTIR (*Fourier Transformation Infra Red*), Spektrofotometer UV-Vis. Karakterisasi SEM digunakan untuk mengetahui morfologi sampel TNT-N. Karakterisasi BET digunakan untuk mengetahui luas permukaan, Karakterisasi XRD untuk mengetahui fasa kristal TNT-N. Karakterisasi FTIR untuk mengetahui adanya perubahan gugus atau ikatan pada TNT-N. Karakterisasi UV-Vis untuk mengetahui nilai absorbansi yang digunakan untuk menentukan energi *bandgap*. TiO₂ nanopartikel (TNP) juga dikarakterisasi SEM dan XRD.

Hasil analisis morfologi menunjukkan bahwa sampel TNP, TNT, dan TNT-N memiliki morfologi berbentuk *fiber*. Hal tersebut menunjukkan adanya kemungkinan TiO₂ telah berbentuk *nanotube*. Sampel TNP menunjukkan adanya kristal anatase, natrium titanat, dan hidrogen titanat. Hasil analisis fase kristal menunjukkan sampel TNT-Non Urea, TNT-N 0.6, TNT-N 1.6, TNT-N 2.6 hanya memiliki fase kristal anatase dengan intensitas yang semakin menurun sedangkan sampel TNT-N 250, TNT-N 300, dan TNT-N 350 juga memiliki fase kristal anatase dengan intensitas yang semakin tinggi sehingga kristalinitasnya semakin tinggi. Hasil analisis FTIR menunjukkan adanya ikatan baru yang terbentuk pada sampel TNT-N yaitu pada bilangan gelombang sekitar 1110 cm⁻¹ dan 1458 cm⁻¹ yang merupakan gugus hiponitrit dan ikatan N-Ox. Hasil analisis energi bandgap pada sampel TNT-Non Urea, TNT-N 0.6, TNT-N 1.6, TNT-N 2.6 yaitu sebesar 3,19 eV, 2,84 eV, 2,80 eV, dan 2,77 eV menunjukkan terjadinya penurunan energi bandgap seiring dengan meningkatnya rasio mol urea/TiO₂. Hasil analisis luas permukaan pada sampel TNT-N 250, TNT-N 300, dan TNT-N 350 sebesar 156,52 m²/g, 199,95 m²/g, dan 233,80 m²/g. Peningkatan suhu kalsinasi menyebabkan kristalinitas yang dihasilkan semakin tinggi, energi bandgap yang dihasilkan semakin menurun, dan luas permukaan yang dihasilkan semakin besar.

PRAKATA

Puji syukur ke hadirat Allah SWT atas rahmat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Variasi Rasio Mol Urea/TiO₂ dan Suhu Kalsinasi Pada Sintesis TiO₂ Nanotube Terdoping N Menggunakan Metode *Cohydrothermal*”. Skripsi ini ditulis sebagai laporan penelitian untuk memenuhi salah satu syarat untuk menyelesaikan pendidikan strata satu (S1) pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Penulisan dan penyusunan skripsi ini tidak lepas dari bantuan berbagai pihak, oleh karena itu penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih kepada :

1. Drs. Achmad Sjaifullah, M.Sc., Ph.D. selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember yang selalu berusaha memberikan pelayanan terbaik ditingkat fakultas.
2. Ketua Jurusan Kimia, Dr. Anak Agung Istri Ratnadewi, S.Si., M.Si.
3. Novita Andarini, S.Si., M.Si. selaku dosen pembimbing utama dan Tanti Haryati, S.Si., M.Si. selaku dosen pembimbing anggota yang telah meluangkan waktu, tenaga, pikiran, arahan dan membimbing dengan penuh kesabaran dalam penulisan skripsi ini.
4. Yudi Aris Sulistiyo, S.Si., M.Si selaku dosen penguji utama dan Dwi Indarti, S.Si., M.Si. selaku dosen penguji anggota yang telah meluangkan waktu guna menguji serta memberikan kritik dan saran dalam penulisan skripsi ini.
5. Seluruh bapak ibu dosen Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember yang telah memberikan ilmu dan pengalaman yang berharga selama masa perkuliahan.
6. Seluruh teknisi laboratorium Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember yang telah membantu dalam proses kerja di dalam laboratorium.
7. Semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang turut membantu dalam penyelesaian penelitian ini.

Penulis meminta maaf atas kekeliruan yang mungkin terdapat dalam penulisan skripsi ini. Penulis juga menerima segala bentuk kritik dan saran yang bersifat membangun dari semua pihak demi kesempurnaan skripsi ini. Semoga bermanfaat dan menjadi berkah khususnya dibidang kimia. Aamiin

Jember, Mei 2022

Penulis



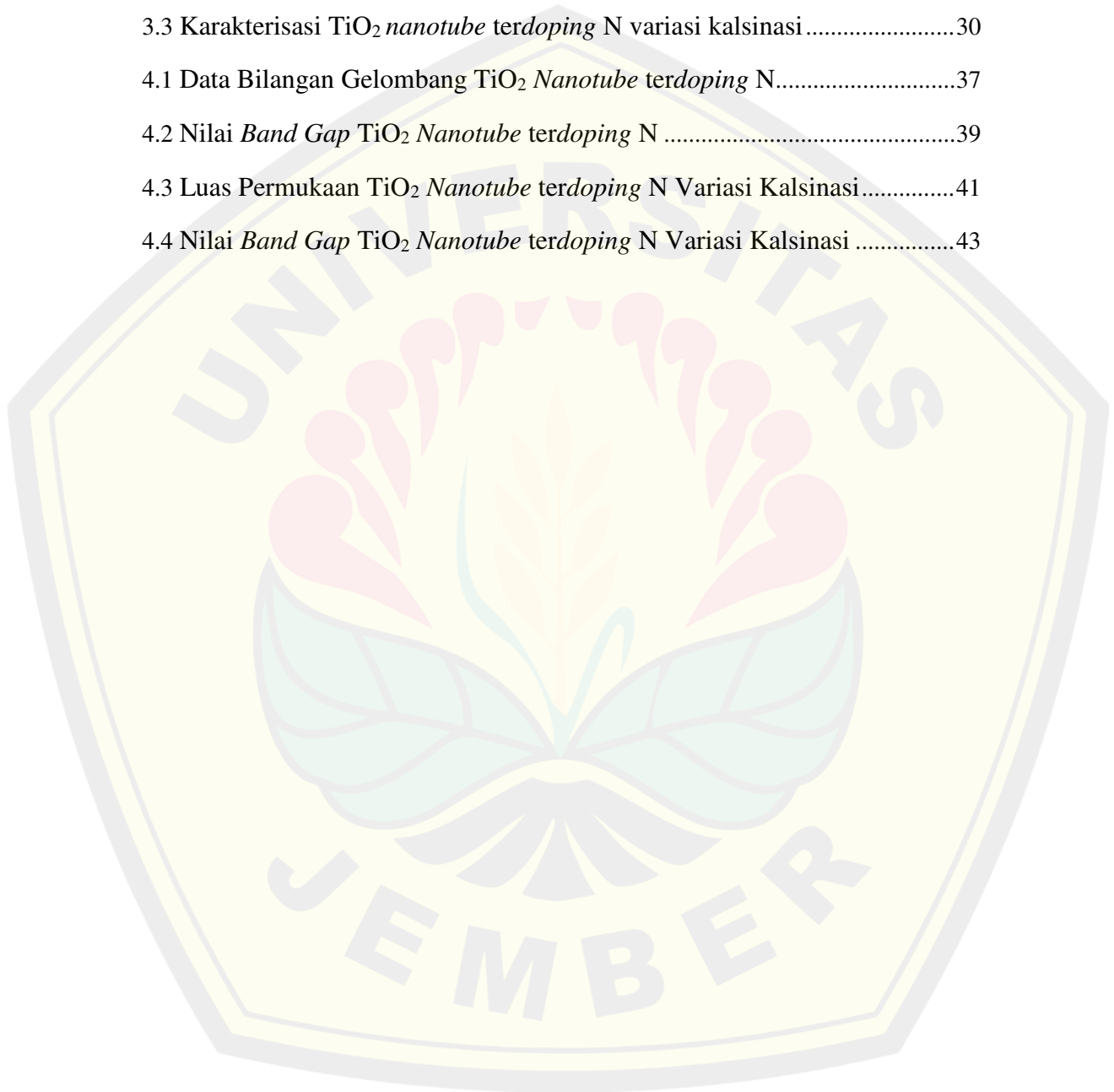
DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERSEMBAHAN	ii
HALAMAN MOTTO	iii
HALAMAN PERNYATAAN.....	iv
HALAMAN PEMBIMBINGAN.....	v
HALAMAN PENGESAHAN.....	vi
RINGKASAN	vii
PRAKATA	ix
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR GAMBAR.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB 1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Masalah	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Nanomaterial	6
2.2 Titanium Dioksida (TiO ₂).....	7
2.3 <i>Doping</i> Nitrogen.....	8
2.4 Energi Celah Pita	9
2.5 TiO ₂ <i>Nanotube</i> Terdoping N.....	11
2.6 Metode Hidrotermal	14
2.7 Karakterisasi.....	18
2.7.1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	18
2.7.2 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM).....	20
2.7.3 <i>Brunauer-Emmett-Teller</i> (BET)	21

2.7.4 Spektrofotometer <i>Fourier Transformaation Infra Red</i> (FTIR)	22
2.7.5 Spektrofotometer UV-Vis	23
BAB 3. METODOLOGI PENELITIAN	25
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	25
3.2 Alat dan Bahan	25
3.2.1 Alat.....	25
3.2.2 Bahan	25
3.3 Diagram Alir Penelitian	26
3.4 Prosedur Penelitian	27
3.4.1 Sintesis TiO ₂ Nanopartikel (TNP) Metode Hidrotermal.....	27
3.4.2 Sintesis TiO ₂ <i>Nanotube</i> Terdoping N Metode <i>Cohydrothermal</i>	27
3.4.3 Karakterisasi Spektrofotometer UV-Vis.....	29
3.4.4 Tabulasi Data	29
3.4.5 Pembuatan Larutan	30
BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN	33
4.1 Karakteristik TiO₂ Nanopartikel	33
4.2 Karakteristik TNT-N Hasil Variasi Rasio mol Urea/TiO₂	33
4.3 Karakteristik TNT-N Hasil Variasi Kalsinasi	40
BAB 5. PENUTUP	44
5.1 Kesimpulan	44
5.2 Saran	44
DAFTAR PUSTAKA	45
LAMPIRAN	52

DAFTAR TABEL

	Halaman
3.1 Variasi rasio mol urea/TiO ₂ pada sintesis TiO ₂ <i>nanotube</i> terdoping N.....	29
3.2 Karakterisasi TiO ₂ <i>nanotube</i> terdoping N variasi rasio mol Urea/TiO ₂	29
3.3 Karakterisasi TiO ₂ <i>nanotube</i> terdoping N variasi kalsinasi	30
4.1 Data Bilangan Gelombang TiO ₂ <i>Nanotube</i> terdoping N.....	37
4.2 Nilai <i>Band Gap</i> TiO ₂ <i>Nanotube</i> terdoping N	39
4.3 Luas Permukaan TiO ₂ <i>Nanotube</i> terdoping N Variasi Kalsinasi.....	41
4.4 Nilai <i>Band Gap</i> TiO ₂ <i>Nanotube</i> terdoping N Variasi Kalsinasi	43



DAFTAR GAMBAR

	Halaman
2.1 Sintesis Nanopartikel melalui pendekatan <i>Bottom-up</i> dan <i>Top-down</i>	6
2.2 Struktur kristal TiO ₂ berfase <i>anatase</i> , <i>rutile</i> dan <i>brookite</i>	7
2.3 Skema proses fotoeksitasi pada suatu bahan semikonduktor.....	10
2.4 Skema Level Energi di dalam TiO ₂ yang didopan dengan nitrogen	13
2.5 Analisis N-TiO ₂ menggunakan <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	19
2.6 Hasil karakterisasi <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	20
3.1 Diagram alir penelitian	26
4.1 Hasil SEM TiO ₂ (a) <i>Micropowder</i> dan (b) TiO ₂ Nanopartikel (TNP)	31
4.2 Difraktogram TiO ₂ <i>Micropowder</i> dan TiO ₂ Nanopartikel.....	32
4.3 Hasil SEM (a) TiO ₂ <i>Nanotube</i> tanpa Dopan (TNT-Non Urea) dan (b) TiO ₂ <i>Nanotube</i> terdoping N (TNT-N).....	34
4.4 Gambar 4.4 Difraktogram Sampel TNT-Non Urea, TNT-N 0.6, TNT-N 1.6, dan TNT-N 2.6.....	35
4.5 Spektra IR TNT-Non Urea, TNT-N 0.6, TNT-N 1.6, dan TNT-N 2.6.....	36
4.6 Sketsa Dopan N dalam Kisi Kristal TiO ₂ <i>Anatase</i> secara (a) <i>substitutional</i> , dan (b) <i>Interstitial</i>	38
4.7 Kurva <i>Band gap</i> Sampel TNT-Non Urea, TNT-N 0.6, TNT-N 1.6, dan TNT-N 2.6.....	38
4.8 Difraktogram sampel TNT-N 250, TNT-N 300, dan TNT-N 350.....	40
4.9 Kurva <i>Band Gap</i> Sampel TNT-N 250, TNT-N 300, dan TNT-N 350 ...	42

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
3.1 Perhitungan Rasio Mol TiO_2/NaOH pada sintesis TiO_2 Nanopartikel (Hidrotermal Pertama).....	52
3.2 Perhitungan Rasio Mol Urea/ TiO_2 untuk Variasi Rasio Mol Urea/ TiO_2 pada sintesis TiO_2 <i>Nanotube</i> Terdoping N (Kohidrotermal kedua)	53
4.1 Mikrograf SEM dan Pengukuran Ukuran Partikel Prekursor TiO_2 <i>Micropowder</i> Menggunakan <i>Software Image J</i>	56
4.2 Mikrograf SEM dan Pengukuran Ukuran Partikel TiO_2 Nanopartikel Menggunakan <i>Software Image J</i>	58
4.3 Mikrograf SEM dan Pengukuran Ukuran Partikel TiO_2 <i>Nanotube</i> tanpa Dopan N Menggunakan <i>Software Image J</i>	60
4.4 Mikrograf SEM dan Pengukuran Ukuran Partikel TiO_2 <i>Nanotube</i> terdoping N Menggunakan <i>Software Image J</i>	62
4.5 Hasil Uji Luas Permukaan Menggunakan Metode BET	64
4.6 Hasil Perhitungan Energi Bandgap.....	69
4.7 Hasil Spektrum FTIR TiO_2 <i>Nanotube</i> tanpa dan dopan N	78
4.8 Hasil Uji XRD TiO_2 <i>Micropowder</i> , TiO_2 Nanopartikel, TiO_2 <i>Nanotube</i> , dan TiO_2 <i>Nanotube</i> Terdopan N	80
4.9 <i>Joint Crystal Powder Diffraction Standard</i> (JCPDS).....	96

BAB 1. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Material yang berupa nano saat ini menjadi perhatian para peneliti untuk pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi. Morfologi nanomaterial dapat dimodifikasi dengan beberapa cara yang dapat mengubah maupun meningkatkan aktivitasnya, termasuk aktivitas fotokatalitik (Setyani & Wibowo, 2017). Salah satu nanomaterial bersifat semikonduktor fotokatalis yang banyak diminati yaitu titanium dioksida (TiO_2). TiO_2 nanopartikel memiliki luas permukaan yang besar dibandingkan TiO_2 *micropowder* sehingga aktivitas fotokatalis yang dihasilkan lebih besar (Muneer et al., 2012). TiO_2 *nanotube* berdimensi satu telah dilaporkan memiliki luas permukaan yang lebih besar dari ukuran nanopartikelnya (Morgan, 2010) dan aplikasi yang cukup banyak (Ou & Lo, 2007), sehingga TiO_2 dengan ukuran *nanotube* menarik untuk diteliti.

Titanium dioksida berbentuk *nanotube* merupakan salah satu fotokatalis yang aktivitasnya cukup tinggi (Chen et al., 2012). Fotokatalis TiO_2 dapat mengalami perpindahan elektron pada pita konduksi dan membentuk *hole* pada pita valensi setelah disinari cahaya UV, namun fotokatalis TiO_2 tidak berespon terhadap energi foton dari sinar tampak yang mendominasi sinar matahari. Hambatan tersebut dapat diatasi dengan memperkecil energi *band gap* dan memperbesar penyerapan cahaya. Salah satu caranya menggunakan *doping* yang dapat diartikan sebagai penambahan pengotor pada material dengan tujuan memodifikasi karakteristik elektroniknya (Rilda et al., 2012). Dopan yang disisipkan ke dalam fotokatalis TiO_2 akan menyebabkan pergeseran penyerapan ke daerah cahaya tampak (*visible light*) dibandingkan fotokatalis murni (Patsoura et al., 2006).

Menurut Asahi et al. (2001), terdapat beberapa dopan pengganti O dalam TiO_2 *anatase* seperti C, N, F, P, dan S dalam meningkatkan respon fotokatalis TiO_2 terhadap energi foton dari sinar tampak. Penyisipan dengan dopan N (Nitrogen) paling efektif dibandingkan dopan yang lain. Keunggulan dari penggunaan nitrogen sebagai dopan yaitu memiliki ukuran atom yang mirip dengan atom O dan energi ionisasi kecil sehingga dapat meningkatkan kualitas lapisan tipis

dengan memperbaiki sifat optisnya (Karim et al., 2016). Menurut Irie et al. (2003), adanya dopan N dapat membentuk orbital kedudukan yang baru (berasal dari orbital 2p N) diantara pita valensi (terdiri atas orbital 2p O) dan pita konduksi (terdiri atas orbital 3d Ti) sehingga hanya dibutuhkan lompatan yang kecil oleh elektron agar tereksitasi ke pita konduksi.

Metode sederhana yang dapat digunakan untuk sintesis TiO₂ *nanotube* yaitu metode hidrotermal dalam wadah tertutup (Kasuga et al., 1998). Keuntungan dari metode hidrotermal yaitu persiapan yang dibutuhkan sederhana, penggunaan suhu reaksi yang relatif rendah, dan dispersi yang seragam untuk doping ion logam, serta memberikan kehomogenan yang baik (Feng et al., 2012). Maghfirah (2014) berhasil mensintesis TiO₂ *nanotube* dari prekursor TiO₂ *micropowder* dengan 2 tahap hidrotermal. Tahap hidrotermal pertama dilakukan untuk mengubah prekursor TiO₂ *micropowder* menjadi TiO₂ nanopartikel. Tahap kedua dilanjutkan untuk membentuk TiO₂ *nanotube* dari prekursor TiO₂ nanopartikel. Hu et al. (2011) berhasil mensintesis TiO₂ *nanotube* terdopan N dengan memodifikasi metode hidrotermal dari Kasuga et al. (1998) yang dikenal dengan *cohydrothermal*. Keunikan dari metode tersebut yaitu terjadi penggabungan proses deposisi uap urea sebagai sumber nitrogen dan basa alkali hidrotermal NaOH 10 M pada saat yang sama dalam satu proses. Modifikasi yang dilakukan yaitu dopan N disisipkan pada saat perlakuan hidrotermal dengan penambahan urea ke dalam campuran TiO₂ dan larutan NaOH pada autoklaf.

Berdasarkan penelitian Hu et al. (2011), sintesis TiO₂ dengan dopan nitrogen (N-TiO₂) yang berbentuk *nanotube* berhasil dilakukan dengan rasio mol urea/TiO₂ sebesar 1,6 dan suhu kalsinasi 200°C – 400°C. Sintesis tersebut dilakukan dengan metode *cohydrothermal*. Hasil penelitian ini menunjukkan pada suhu kalsinasi 300°C didapatkan luas permukaan yang tinggi sebesar 292 m²/g, namun pada suhu kalsinasi 400°C terjadi penurunan luas permukaan yaitu 73 m²/g serta terjadi peningkatan kristalinitas seiring dengan meningkatnya suhu kalsinasi. Menurut hasil penelitian Rosanti et al. (2020), melaporkan bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi (300-500°C) yang digunakan juga dapat menyebabkan penurunan energi *band gap* yang dihasilkan.

Menurut Riyani et al. (2012), peningkatan rasio mol urea/TiO₂ dapat mengurangi intensitas puncak dari TiO₂ *anatase* karena terjadinya penyisipan atom nitrogen pada kristal TiO₂ anatase sehingga komposisinya semakin berkurang. Peningkatan jumlah urea juga dapat menurunkan energi *band gap* dari TiO₂. Menurut Lin et al. (2015), TiO₂ yang didoping nitrogen dapat menggeser serapan cahaya hingga panjang gelombang (400-500) nm. Semakin banyak konsentrasi doping nitrogen maka semakin lebar pergeseran serapan ke daerah *visible*.

Berdasarkan latar belakang di atas, penelitian ini dilakukan untuk memperoleh TiO₂ *nanotube* terdoping N yang dapat aktif pada sinar tampak dengan memanfaatkan prekursor TiO₂ *micropowder*. Penelitian ini dilakukan dengan mensintesis TiO₂ nanopartikel menggunakan metode hidrotermal. Selanjutnya, hasil dari TiO₂ nanopartikel dilanjutkan untuk mensintesis TiO₂ *nanotube* terdoping N menggunakan metode *cohydrothermal*. Karakterisasi hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), dan *X-ray diffraction* (XRD).

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah yang diperoleh berdasarkan latar belakang di atas adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana karakteristik TiO₂ nanopartikel hasil hidrotermal tahap pertama?
2. Bagaimana pengaruh variasi rasio mol urea/TiO₂ pada sintesis *cohydrothermal* TiO₂ *nanotube* terdoping N terhadap fase kristal TiO₂ *anatase* dan pergeseran energi *band gap* yang dihasilkan?
3. Bagaimana pengaruh variasi suhu kalsinasi pada sintesis *cohydrothermal* TiO₂ *nanotube* terdoping N terhadap kristalinitas TiO₂ *anatase*, luas permukaan, dan energi *band gap* yang dihasilkan?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mengetahui karakteristik TiO₂ nanopartikel hasil hidrotermal tahap pertama
2. Mengetahui pengaruh rasio mol urea/TiO₂ pada sintesis *cohydrothermal* TiO₂ *nanotube* terdoping N terhadap fase kristal TiO₂ *anatase* dan pergeseran energi *band gap* yang dihasilkan
3. Mengetahui pengaruh suhu kalsinasi pada sintesis *cohydrothermal* TiO₂ *nanotube* terdoping N terhadap kristalinitas TiO₂ *anatase*, luas permukaan, dan energi *band gap* yang dihasilkan

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Sintesis TiO₂ nanopartikel menggunakan metode hidrotermal dengan modifikasi yang diadopsi dari Maghfirah (2014) dan tidak melakukan optimasi hasil.
2. Karakteristik TiO₂ nanopartikel hasil sintesis yang diteliti meliputi morfologi, dan fase kristal
3. Sintesis TiO₂ *nanotube* terdoping N menggunakan metode *cohydrothermal* diadopsi dari Hu et al.. (2011).
4. Karakterisasi SEM hanya dilakukan sebagai data analisis pendukung terhadap terbentuknya *nanotube*.
5. Karakterisasi FTIR hanya dilakukan sebagai data analisis pendukung terhadap masuknya dopan N pada TiO₂ *nanotube*.

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan memperoleh manfaat yaitu memberikan informasi tentang pengaruh variasi rasio mol urea/TiO₂ dan suhu kalsinasi terhadap sintesis TiO₂ *nanotube* terdoping N serta memperoleh material yang memiliki luas permukaan besar dan dapat aktif pada sinar tampak sehingga dapat diaplikasikan dalam berbagai kebutuhan seperti degradasi zat warna, *water splitting* dengan memanfaatkan cahaya matahari.

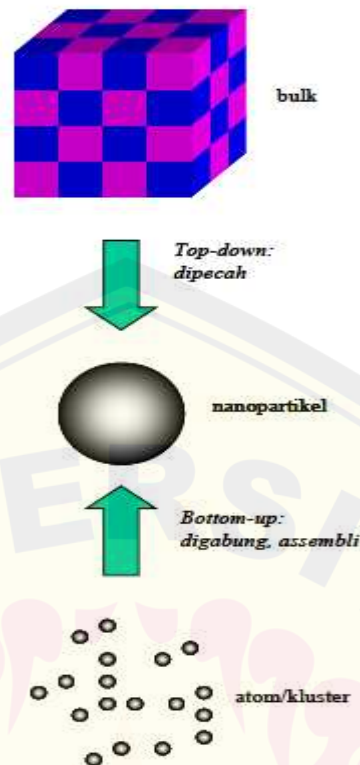
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Nanomaterial

Nanomaterial merupakan material dengan skala nanometer (1-100 nm) yang memiliki sifat menarik untuk membentuk suatu material dengan karakteristik yang baru. Nanomaterial memiliki keunggulan sifat luas permukaan yang lebih besar dibandingkan material berskala mikro dengan ukuran partikel yang besar. Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi sifat tersebut yaitu pengontrolan ukuran material, pengaturan komposisi kimiawi, modifikasi permukaan, dan pengontrolan interaksi antar partikel (Filipponi et al., 2012). Nanopartikel merupakan material yang banyak diaplikasikan dalam morfologi berskala nano. Nanopartikel terdiri dari bahan konstituen tunggal atau gabungan dari beberapa bahan (Buzea et al., 2007).

Nanopartikel dapat tersebar pada aerosol, suspensi/koloid, atau dalam keadaan menggumpal berdasarkan sifat kimia dan elektromagnetiknya. Nanopartikel dapat berperilaku sebagai partikel yang lebih besar dengan ketergantungan pada ukuran aglomeratnya (Buzea et al., 2007). Material berskala nano berdimensi satu dapat dibagi menjadi 4 jenis berdasarkan geometri partikel yaitu *nanotube*, *nanorod*, *nanowire*, dan *nanobelt*. *Nanowire*, *nanobelt*, dan *nanorod* memiliki struktur padatan sedangkan pada *nanotube* memiliki struktur yang berongga (Wang et al., 2011).

Sintesis nanopartikel dapat dilakukan dalam fase padat, cair, maupun gas dengan proses sintesis yang dapat berlangsung secara kimia dan fisika. Sintesis ini pada umumnya di bagi dalam dua kelompok yaitu pendekatan secara kimia (*bottom-up*) dan secara fisika (*top-down*) pada gambar 2.1. Pendekatan secara *bottom-up* yaitu dimulai dari atom-atom atau molekul-molekul yang berkumpul membentuk partikel berukuran nano. Pembuatannya melibatkan reaksi kimia berupa garam dari logam yang dilarutkan dalam pelarut dengan penambahan agen penstabil dan agen pereduksi. Pendekatan secara *top-down* yaitu memecah partikel berukuran besar menjadi berskala nano dengan menggunakan teknik litografik seperti penggilingan (Abdullah & Khairurrijal, 2009).

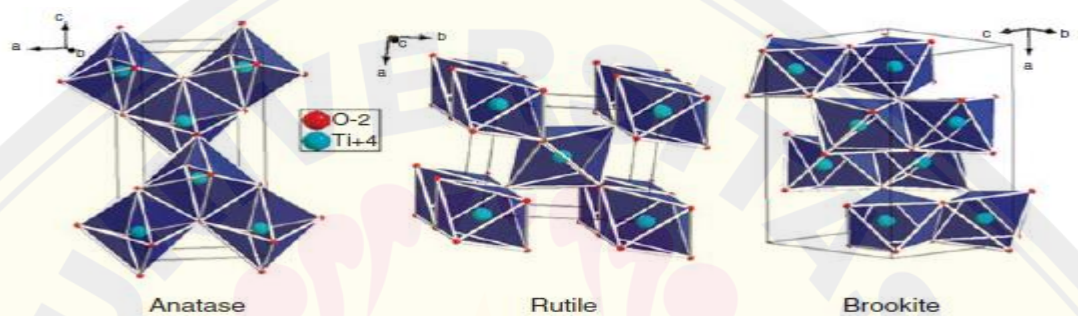


Gambar 2.1 Sintesis Nanopartikel melalui pendekatan secara *Bottom-up* dan *Top-down* (Sumber: Abdullah & Khairurrijal, 2009)

Morfologi nanomaterial dapat dimodifikasi dengan beberapa cara yang dapat mengubah maupun meningkatkan aktivitasnya, termasuk aktivitas fotokatalitik. Perbedaan morfologi akan menghasilkan karakteristik yang berbeda untuk meningkatkan efektivitas dan efisiensi fungsional dari nanomaterial. Material nanotubular termasuk salah satu pilihan dalam melakukan berbagai macam modifikasi morfologi karena rasio luas permukaan terhadap volume yang sangat tinggi (Setyani & Wibowo, 2017). *Nanotube* merupakan material yang memiliki geometri molekul dengan struktur satu dimensi yang dapat meningkatkan luas permukaan, porositas, sifat elektronik dan mobilitas yang tinggi (Adachi et al., 2004). Menurut Law et al. (2005), koefisien kecepatan difusi elektron pada struktur *nanotube* jauh lebih besar dari difusivitas tertinggi yang pernah dilaporkan dari partikel nano TiO_2 . Titanium dioksida termasuk material fotokatalis semikonduktor yang memiliki aktivitas katalitik cukup tinggi (Brown et al., 1992).

2.2 Titanium Dioksida (TiO₂)

Titanium dioksida (TiO₂) adalah material semikonduktor yang termasuk ke dalam oksida logam Ti (Greenwood & Earnshaw, 1997). Senyawa TiO₂ memiliki tiga bentuk polimorfik utama berdasarkan kondisi pembuatan dan perlakuan pemanasan pasca pembuatan yaitu *rutile*, *anatase*, dan *brookite*. Fase *anatase* dan *rutile* memiliki kesamaan struktur kristal tetragonal meskipun berbeda fase, sedangkan *brookite* memiliki struktur ortorombik yang dapat dilihat pada gambar 2.2 (Aiguo & Ren, 2020).



Gambar 2.2 Struktur kristal TiO₂ berfase *anatase*, *rutile* dan *brookite* berdasarkan bentuk polimorfik (Sumber : Dambournet et al., 2010)

Berdasarkan gambar 2.2 menunjukkan distorsi fase *anatase* oktahedral mempunyai struktur yang sedikit lebih besar dari *rutile*. Fase *anatase* akan mengalami transisi ke fase *rutile* pada suhu tinggi dengan kisaran 450–1200⁰C akibat memiliki kepadatan yang rendah. Perubahan fase juga dipengaruhi beberapa faktor yaitu konsentrasi dopan, fase awal, dan ukuran partikel. Fase *anatase* dan *brookite* akan cenderung berubah menjadi fase *rutile* sesuai dengan ukuran partikel yang telah ditentukan sebelumnya. *Anatase* memiliki struktur kristal tetragonal dengan parameter kisi yaitu $a = 3,784 \text{ \AA}$ dan $b = 9,515 \text{ \AA}$. *Rutile* memiliki struktur kristal tetragonal dengan parameter kisi : $a = 4,594 \text{ \AA}$ dan $b = 2,959 \text{ \AA}$ sedangkan *brookite* mempunyai struktur kristal ortorombik (Aiguo & Ren, 2020).

Senyawa TiO₂ memiliki kesamaan struktur tetragonal ketika berada dalam bentuk *rutile* dan *anatase*, namun kristal *anatase* lebih stabil dibandingkan *rutile* (Fujishima et al., 2005). Kristal *anatase* dikenal sebagai fase kristal yang paling reaktif terhadap cahaya, eksitasi elektron ke pita konduksi dapat dengan mudah terjadi apabila kristal ini dikenai cahaya dengan energi yang lebih besar dari pada

celah energinya. Kristal ini juga dapat terbentuk akibat pemanasan TiO₂ amorf pada suhu 400⁰C hingga 600⁰C. Pemanasan yang mencapai 700⁰C dapat menyebabkan terjadinya transformasi dari fase *anatase* menjadi *rutile*. *Rutile* termasuk fase kristal TiO₂ yang diproduksi secara komersial di pasaran. Struktur *rutile* mempunyai bentuk oktahedral yang ditempati oleh atom titanium, sedangkan *anatase* dan *brookite* memiliki bentuk kubik (Greenwood & Earnshaw, 1997).

Berdasarkan ukuran kristal dapat diketahui bahwa *anatase* stabil pada ukuran kristal kurang dari 11 nm, *brookite* antara 11-35 nm dan *rutile* lebih dari 35 nm (Wang et al., 2011). *Anatase* terbentuk dalam kondisi suhu rendah dengan energi *band gap* sebesar 3,2 eV sedangkan *rutile* memiliki stabilitas fase pada suhu tinggi dengan *band gap* sebesar 3,0 eV (Licciulli, 2002). Senyawa TiO₂ dalam bentuk murni merupakan semikonduktor tipe n. Fase *anatase* mempunyai massa elektron efektif yang lebih kecil dibandingkan *rutile*, sehingga dapat meningkatkan mobilitas pembawa muatan pada *anatase*. Pita konduksi TiO₂ terdiri dari orbital 3d titanium, sedangkan pita valensinya mempunyai orbital oksigen 2p yang membentuk hibrida bersama orbital titanium 3d (Aiguo & Ren, 2020).

2.3 Doping Nitrogen

Doping merupakan teknik yang digunakan untuk memasukkan atom lain atau pengotor ke dalam struktur kristal semikonduktor dengan pergantian elemen asing pada *crystal lattice point* dari *material host*. *Doping* bertujuan untuk mengoptimalkan sifat dari suatu material seperti peningkatan konduktivitas semikonduktor dan penurunan energi celah pita yang lebih kecil. Atom-atom yang digunakan sebagai *doping* dibagi menjadi dua yaitu atom donor dan atom akseptor. Atom donor (*pentavalent*) merupakan atom pengotor yang dimasukkan ke dalam semikonduktor murni dan muatan negatifnya lebih banyak daripada muatan positifnya. Atom akseptor (*trivalent*) merupakan atom pengotor yang dimasukkan ke dalam semikonduktor murni dan muatan positifnya lebih banyak daripada muatan negatifnya (Sujarwata, 2014).

Aktivitas fotokatalis TiO₂ dapat dimodifikasi dengan melibatkan dopan (atom pengotor) dari logam maupun non logam (Riyani et al., 2012). Penyisipan

dopan non logam terhadap semikonduktor bertujuan untuk menghindari rekombinasi muatan *hole* dan elektron yang dapat mempengaruhi aktivitas fotokatalitiknya (Chen & Burda, 2008). Penurunan energi celah pita TiO₂ dapat dilakukan dengan menggunakan *doping* non logam, terutama menggunakan dopan nitrogen yang telah sering digunakan sebagai pengembangan fotokatalis yang aktif pada cahaya tampak dengan mempersempit energi celah pita (Liu et al., 2009).

Menurut Asahi et al. (2001), terdapat beberapa dopan pengganti O dalam TiO₂ *anatase* seperti C, N, F, P, dan S. Substitusi dengan dopan N paling efektif untuk dilakukan dibandingkan dopan yang lain. Penambahan dopan S dalam TiO₂ menunjukkan kinerja substitusi O di pita konduksi yang sama baiknya, namun sulit untuk melakukan substitusi dopan S ke dalam struktur kristal TiO₂, karena jari-jari ionik S yang lebih besar daripada O dalam TiO₂. Hal ini terbukti pada energi pembentukan untuk substitusi dopan S lebih besar daripada dopan N. Kinerja yang kurang dimiliki dopan selain N dan S karena kondisi dasar pada celah TiO₂ kurang signifikan. Hasil penelitian menunjukkan pencampuran *p states* dari N dengan *2p* dari O dapat menaikkan pita valensi sehingga memperkecil *band gap* dari TiO₂, sedangkan posisi dari pita konduksi tetap.

Penyisipan nitrogen ke dalam material TiO₂ dapat terjadi karena jari-jari ionik dari nitrogen dan oksigen tidak jauh berbeda. Orbital *2p* dari nitrogen dan orbital *2p* dari oksigen terlampaui dekat sehingga dapat membentuk level energi baru di atas pita valensi TiO₂ yang ditunjukkan dengan energi *gap* yang semakin kecil sehingga aktivitasnya bisa bergeser ke daerah sinar tampak serta meningkatkan efisiensi fotokatalis TiO₂ (Rane et al., 2006). Urea dapat digunakan sebagai sumber nitrogen karena termasuk hidrokarbon dengan kandungan nitrogen yang tinggi, mudah didapat serta relatif murah sehingga berpotensi sebagai sumber nitrogen untuk pembuatan TiO₂ *terdoping* N (Riyani et al., 2012).

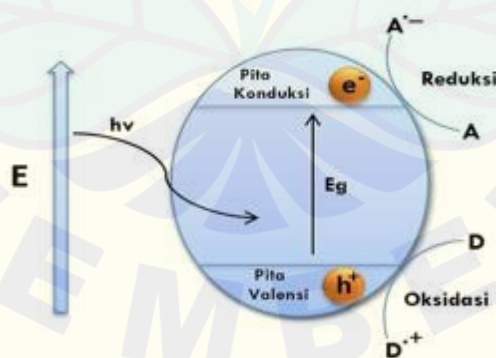
2.4 Energi Celah Pita

Pita energi dapat menentukan sifat-sifat kelistrikan pada kristal yang dibedakan menjadi 3 yaitu pita valensi, pita konduksi dan pita larangan. Pita valensi terbentuk karena adanya ikatan atom-atom yang membangun kristal dan elektron

dapat lepas dari ikatan atomnya ketika mendapatkan energi. Pita konduksi adalah tempat elektron-elektron dapat bergerak bebas akibat pengaruh gaya tarik inti tidak diperhatikan. Pita larangan juga disebut sebagai *band gap* yaitu celah antara pita valensi dengan pita konduksi. Energi *gap* merupakan energi yang digunakan oleh elektron untuk berpindah jalur dari pita valensi menuju pita konduksi dengan memecahkan ikatan kovalennya (Abdullah & Khairurrijal, 2009).

Menurut Linsebigler et al. (1995), energi celah pita merupakan energi minimum yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Semikonduktor yang diberikan energi sesuai dengan energi celah pitanya dapat menyebabkan elektron tereksitasi ke pita konduksi dengan meninggalkan muatan positif (*hole*). *Hole* yang mendominasi semikonduktor sebagai pembawa disebut semikonduktor tipe-p, sedangkan elektron yang dominan sebagai pembawa disebut semikonduktor tipe-n.

Energi foton yang lebih kecil daripada lebar celah pita energi suatu semikonduktor menyebabkan elektron tidak dapat eksitasi ke pita valensi sehingga elektron tetap berada pada pita valensi. Keadaan ini menunjukkan elektron tidak mampu menyerap energi foton. Energi foton yang lebih besar dari lebar celah pita energinya dapat menyebabkan eksitasi karena elektron mampu menyerap energi foton tersebut sehingga terjadi absorpsi gelombang oleh material (Licciulli, 2002). Susunan energi celah pita suatu semikonduktor ditunjukkan pada gambar 2.3



Gambar 2.3 Skema proses fotoeksitasi pada semikonduktor (Sumber: Licciulli, 2002)

Titanium dioksida (TiO_2) merupakan senyawa semikonduktor tipe-n yang mempunyai energi celah pita sebesar 3,2 eV sehingga dapat mengindikasikan h^+ pada permukaan TiO_2 merupakan spesi oksidator kuat yang dapat mengoksidasi

spesi kimia lain dengan potensial redoks yang lebih kecil. TiO₂ *anatase* termasuk tipe dari TiO₂ yang paling aktif dibandingkan dengan *brookite* dan *rutile* karena memiliki *band gap* sebesar 3,2 eV (Gunlazuardi & Tjahjanto, 2001). Kondisi ini menyebabkan letak pita konduksi dari *anatase* lebih tinggi daripada *rutile*, namun pita valensi dari *anatase* dan *rutile* sama (Linsebigler et al., 1995). Nilai *band gap* yang semakin kecil menyebabkan kemudahan fotokatalis dalam menyerap foton dengan tingkat energi lebih kecil namun semakin besar pula kemungkinan *hole* dan elektron untuk berekombinasi sehingga kedua aspek tersebut perlu dipertimbangkan untuk pemilihan fase semikonduktor TiO₂ (Lestari, 2012). Valencia et al. (2010) menyatakan bahwa spektrum absorpsi dari semikonduktor fotokatalis sangat penting dengan harga yang sebanding antara *band gap* dengan gelombang cahaya baik tampak atau ultraviolet dengan harga $E_g < 3,5$ eV. Penelitian TiO₂ umumnya menetapkan bentuk *rutile* memiliki dua *band gap* yaitu *direct band gap* sebesar 3,06 eV dan *indirect band gap* sebesar 3,10 eV, sedangkan *anatase* hanya memiliki *indirect band gap* sebesar 3,23 eV.

2.5 TiO₂ Nanotube Terdoping N

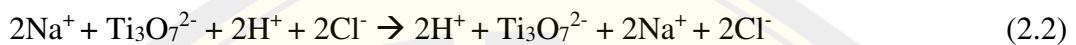
TiO₂ *nanotube* pertama kali disintesis dengan metode hidrotermal oleh Kasuga et al. (1998) dengan perlakuan basa pada suhu rendah. Hasil hidrotermal yang didapatkan berupa senyawa intermediet natrium titanat (Na₂TiO₃) yang dilanjutkan perlakuan pencucian menggunakan air dan HCl untuk membentuk hidrogen titanat karena pertukaran ion Na⁺ dengan H⁺. Perlakuan pencucian lanjutan dengan menggunakan air dapat menghasilkan produk berserat yang memiliki ujung terbuka dengan diameter luar 8 hingga 10 nm dan diameter dalam 5 hingga 7 nm. TiO₂ *nanotube* yang dihasilkan memiliki luas permukaan sebesar 300- 350 m²/g (Sekino, 2016). Morgan et al. (2010) juga berhasil melakukan sintesis TiO₂ *nanotube* dengan ukuran diameter dalam dan luar sebesar 2-7 nm dan 5-15 nm serta luas permukaan spesifik sebesar 100 dan 400 m²/g.

Mekanisme pembentukan TiO₂ *nanotube* menggunakan metode hidrotermal diawali dengan mereaksikan prekursor TiO₂ dengan pelarut NaOH membentuk

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ dengan struktur yang berlapis. Pelarut NaOH yang bersifat basa menyebabkan TiO_2 bertindak sebagai asam. Persamaan reaksi yang terjadi yaitu :



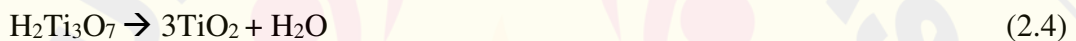
Perlakuan selanjutnya hasil hidrotermal dilakukan pencucian dengan pH 7 menggunakan HCl dan air untuk membentuk hidrogen titanat yang disebabkan oleh pertukaran ion Na^+ dengan ion H^+ . Kemungkinan ion natrium dapat digantikan dengan ion hidrogen karena ion natrium hanya terikat lemah ke $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$ meskipun $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ memiliki struktur yang stabil. Persamaan reaksi yang terjadi yaitu:



Kristalisasi pembentukan titanat:



Senyawa $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ akan terurai menjadi TiO_2 dengan fase *anatase* setelah dilakukan kalsinasi pada suhu $300\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam. Persamaan reaksi yang terjadi yaitu:



(Razali et al., 2013)

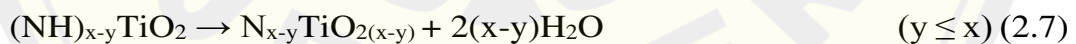
Menurut Sato et al. (2005) skema proses *doping* nitrogen terhadap TiO_2 yang bereaksi dengan NH_4^+ untuk membentuk *ammonium titanate* dengan persamaan reaksi yaitu:



Ammonium titanate mengalami dehidrasi dan sebagian terjadi desorpsi dari NH_3 ketika dilakukan pemanasan dengan persamaan reaksi yaitu:



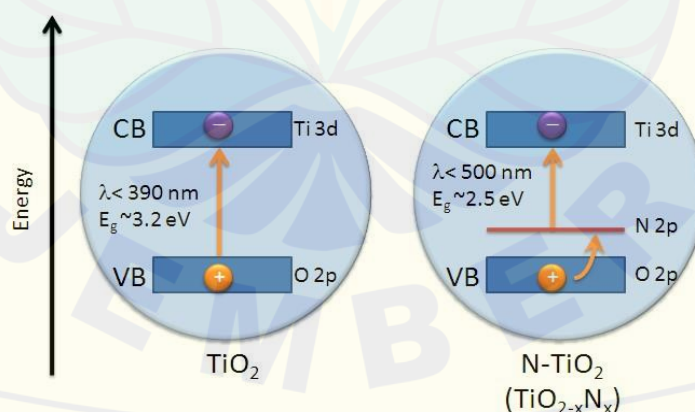
Selanjutnya terjadi oksidasi daripada ammonia dan deposisi daripada N mengambil tempat untuk menghasilkan N- TiO_2 dengan persamaan reaksi yaitu:



Menurut Asahi et al. (2001), TiO_2 *terdoping* N menunjukkan peningkatan terhadap aktivitas fotokatalisisnya dibawah sinar tampak dibandingkan TiO_2 yang tidak *terdoping* N. Senyawa TiO_2 *terdoping* N menghasilkan kecepatan fotodekomposisi lima kali lebih cepat daripada TiO_2 yang tidak *terdoping* N pada gas asetaldehida dibawah penyinaran pada daerah tampak. Diwald et al. (2004) juga berhasil mensintesis TiO_2 *terdoping* N dengan fase *rutile* melalui *treatment* dengan

NH_3 pada suhu 870 K. Hasil yang didapatkan yaitu dopan nitrogen dapat menggeser *band gap* untuk TiO_2 *rutile* 0,6 eV ke daerah sinar tampak yaitu dari 3,0 eV ke 2.4 eV. Tang et al. (2011) juga telah berhasil mensintesis TiO_2 terdoping N. Hasil penelitian menunjukkan fotokatalis TiO_2 terdoping N memiliki absorpsi yang kuat pada daerah cahaya tampak untuk mendegradasi *p-nitrophenol* dan *methyl orange* dengan sinar UV maupun sinar tampak. Hasil aktifitas fotokatalitik tersebut menunjukkan adanya dopan nitrogen dapat membentuk level *mid-band gap* di atas pita valensi O 2p.

Mekanisme penurunan *band gap* energi dari TiO_2 terdoping N yaitu nitrogen dapat menurunkan *band gap* terhadap TiO_2 karena dopan N dapat mendekatkan jarak (*gap*) antara pita valensi dengan pita konduksi pada Titania (Asahi et al., 2001). Menurut Nakamura et al. (2004) dan Irie et al. (2003), mengusulkan bahwa adanya dopan N dapat membentuk orbital kedudukan yang baru (berasal dari orbital 2p N) diantara pita valensi (terdiri atas orbital 2p O) dan pita konduksi (terdiri atas orbital 3d Ti). Peran orbital 2p dari nitrogen yaitu sebagai *step up* untuk elektron di dalam orbital 2p oksigen, sehingga hanya dibutuhkan lompatan yang kecil oleh elektron agar terkesitasi ke pita konduksi. *Hole* terbentuk pada pita valensi akibat elektron dari pita valensi asal (orbital 2p oksigen) bermigrasi ke level energi tengah (*mid-band gap* energi, orbital 2p Nitrogen). Skema dari level energi dalam TiO_2 yang didoping dengan nitrogen dapat dilihat pada gambar 2.4.



Gambar 2.4 Skema Level Energi TiO_2 terdoping nitrogen (Sumber: Bahnemann, 2004)

2.6 Metode Hidrotermal

Hidrotermal merupakan salah satu metode pengolahan material nanostruktur yang banyak di aplikasikan dalam bidang teknologi seperti elektronik, optoelektronik, katalisis, keramik, penyimpanan data magnetik, biomedis, biofotonik, dan lain-lain. Istilah ‘Hidrotermal’ pertama kali digunakan oleh ahli Geologi Inggris, Sir Roderick Murchison (1792-1871) dalam mendefinisikan reaksi air pada suhu dan tekanan yang tinggi terhadap pembentukan berbagai batuan dan mineral dalam perubahan kerak bumi (Byrappa & Yoshimura, 2001). Hidrotermal merupakan kata yang berasal dari bahasa Yunani dengan arti ‘*hydros*’ sebagai air dan ‘*termos*’ sebagai panas. Menurut Byrappa dan Yoshimura (2001), hidrotermal didefinisikan sebagai reaksi kimia heterogen dengan adanya pelarut (baik itu *aqueous* maupun *non-aqueous*) pada kondisi suhu ruang dan tekanan yang lebih besar dari 1 atm dalam sistem tertutup. Teknik tersebut dapat membantu pada proses monodispersi dan homogenitas nanopartikel yang tinggi.

Hidrotermal merupakan sintesis yang banyak diaplikasikan untuk pembuatan oksida. Sintesis oksida logam pada kondisi hidrotermal dapat terjadi dengan dua tahap yang diantaranya hidrolisis dari larutan garam menghasilkan logam hidroksida dan selanjutnya hidroksida akan terhidrasi menghasilkan oksida logam yang sesuai. Metode hidrotermal memiliki beberapa kelebihan dan kekurangan. Kelebihan dari hidrotermal, yaitu *powder* terbentuk secara langsung dari larutan, bentuk dan ukuran partikel dapat dikontrol dengan menggunakan material awal dan kondisi hidrotermal yang berbeda, dan kereaktifan bubuk yang dihasilkan tinggi. Kelemahan dari hidrotermal, yaitu material awal harus diketahui solubilitasnya, *slurry* hidrotermal bersifat korosif, dan penggunaan bejana tekanan yang tinggi dapat berbahaya jika terjadi kecelakaan (Ningsih, 2016).

Razali et al. (2013) telah melakukan sintesis TiO₂ nanopartikel dari prekursor TiO₂ *micropowder* dengan menggunakan metode hidrotermal. Sintesis TiO₂ nanopartikel dimulai dengan pencampuran larutan prekursor TiO₂ yang bereaksi dengan larutan NaOH membentuk struktur titanat berlapis Na₂Ti₃O₇ dan H₂O. Hasil dari hidrotermal kemudian dilakukan pencucian dengan HCl membentuk H₂Ti₃O₇ karena adanya pertukaran ion Na⁺ dengan H⁺ dan dilanjutkan dengan kalsinasi pada

suhu 500°C selama 2 jam membentuk TiO₂ nanopartikel. Hasil TiO₂ nanopartikel yang didapatkan dari penelitian ini ditunjukkan oleh perubahan ukuran dari prekursor awal yaitu 160 nm menjadi 14 nm.

Maghfirah (2014) berhasil mensintesis TiO₂ *nanotube* dengan prekursor TiO₂ *micropowder* dengan hidrotermal 2 tahap. Sintesis TiO₂ nanopartikel dilakukan pada tahap hidrotermal pertama dan dilanjutkan sintesis TiO₂ *nanotube* pada tahap hidrotermal kedua. Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan variasi lama hidrotermal dan konsentrasi NaOH sehingga diperoleh peningkatan luas permukaan dari 8,907 m²/g menjadi 92,22 m²/g pada tahap pertama. Luas permukaan yang meningkat menunjukkan terjadi perubahan ukuran material awal yang berupa TiO₂ *micropowder* menjadi TiO₂ nanopartikel. Hasil luas permukaan pada tahap kedua sebesar 185,428 m²/g mengindikasikan terbentuknya TiO₂ *nanotube* dan dilengkapi dengan karakterisasi SEM yang menunjukkan morfologi nanotubular pada permukaannya.

Kasuga et al. (1998) berhasil mensintesis TiO₂ *nanotube* dengan teknik hidrotermal untuk pertama kalinya. Prekursor yang digunakan berupa TiO₂-SiO₂ yang dicampurkan dengan pelarut NaOH 10 M menggunakan pH larutan kurang dari 7. Campuran tersebut dimasukkan ke dalam baja tahan karat yang tertutup rapat dan dipanaskan pada suhu 110°C selama 20 jam. Hasil penelitian ini menunjukkan terbentuknya kristal TiO₂ dengan struktur tabung, diameter 8 nm dan panjang 100 nm, serta luas permukaan spesifik sebesar 400 m²/g. Kasuga (2006) berhasil melanjutkan penelitian sintesis TiO₂ *nanotube* dengan menggunakan variasi pH larutan sebesar 0,5-5,5 menggunakan prekursor *nanopowder* P25 (*rutile* dan *anatase*). Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pH larutan sampel yang semakin menurun maka residu Na⁺ semakin berkurang dan TiO₂ *nanotube* lebih mudah terbentuk ketika larutan sampel mengandung kurang dari 4%. Sampel dengan pH larutan 2,5 dan 5,5 menunjukkan karakteristik puncak kristal H₂Ti₃O₇ atau Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ sedangkan ketika pH larutan 0,5 yang teramati adalah puncak kristal *anatase* ketika di analisis XRD, sedangkan luas permukaan yang dihasilkan sebesar 400 m²/g.

Poudel et al. (2005) berhasil melakukan sintesis TiO₂ *nanotube* dengan menggunakan prekursor TiO₂ *micropowder* dan *nanopowder* yang direaksikan dengan pelarut NaOH 10 M serta variasi keterisian autoklaf. Hasil penelitian menunjukkan keterisian autoklaf sebesar 84% menunjukkan kristanilitas yang baik dibandingkan dengan keterisian 50%. Volume keterisian autoklaf yang semakin meningkat menyebabkan tekanan dalam autoklaf juga meningkat, sehingga struktur *nanotube* terbentuk lebih mudah, namun tidak dijelaskan secara detail mengenai hubungan tekanan dalam autoklaf dengan kristanilitas yang dihasilkan.

Sintesis TiO₂ dengan dopan Nitrogen (N-TiO₂) yang berbentuk *nanotube* dapat dilakukan dengan metode satu tahap hidrotermal yang ditemukan oleh Kasuga et al. (1998) yang telah dimodifikasi (*Cohydrothermal*). Keunikan dari metode tersebut yaitu terjadi penggabungan deposisi uap kimia urea sebagai sumber nitrogen dan basa NaOH pada saat yang sama dengan menggabungkan sintesis TiO₂ *nanotube* dan *doping* nitrogen dalam satu proses. Metode ini menggabungkan doping non logam (nitrogen) dengan morfologi terkontrol (*nanotube*) dalam satu proses. TiO₂ *nanotube* yang telah disintesis menunjukkan kecepatan transfer muatan antarmuka yang lebih tinggi dan luas permukaan spesifik yang lebih besar karena transfer pembawa muatan di sepanjang panjang TiO₂ *nanotube* dapat efisien mengurangi rekombinasi tingkat pasangan elektron-*hole* (Hu et al., 2011).

Menurut Hu et al. (2011), modifikasi yang dilakukan pada sintesis TiO₂ *nanotube terdoping* N yaitu dopan N disisipkan pada saat perlakuan hidrotermal dengan penambahan urea ke dalam campuran TiO₂ dan larutan NaOH pada autoklaf. Proses ini memungkinkan dopan atom (nitrogen) untuk dimasukkan ke dalam TiO₂ *nanotube* selama proses hidrotermal. Tujuan penambahan urea yaitu menyediakan sumber nitrogen selama proses sintesis TiO₂ *nanotube*. Urea merupakan basa Brønsted yang sangat lemah dan larut dalam air. Laju hidrolisis yang dapat dikontrol oleh suhu serta terjadi dekomposisi membentuk amonium karbonat. Peningkatan suhu di atas 90°C menyebabkan terjadinya hidrolisis membentuk larutan dasar seperti pada persamaan reaksi berikut:



Laju hidrolisis dari urea juga dapat dikontrol dalam larutan *aqueos* menghasilkan amonium sianat atau bentuk ioniknya (NH_4^+ , NCO^-). Ion amonium tersebut yang selanjutnya dapat digunakan sebagai sumber N ketika bereaksi dengan TiO_2 seperti pada persamaan reaksi 2.5.

Berdasarkan penelitian Hu et al. (2011) sintesis TiO_2 dengan dopan Nitrogen (N- TiO_2) yang berbentuk *nanotube* dengan metode *cohydrothermal*. Prekursor yang digunakan yaitu TiO_2 (P-25, Acros) dan urea yang dilarutkan ke dalam pelarut NaOH. Larutan kemudian dimasukkan ke dalam autoklaf dengan kondisi suhu hidrotermal 110°C selama 24 jam. Hasil hidrotermal dilanjutkan dengan pencucian menggunakan 0,1 M HCl dengan pH larutan kurang dari 7. TiO_2 *nanotube* terdoping N didapatkan setelah dikalsinasi dengan variasi suhu 200°C – 400°C . Hasil penelitian ini menunjukkan pada suhu 300°C didapatkan luas permukaan dan konsentrasi N yang tinggi sebesar $292 \text{ m}^2/\text{g}$ dan 2,69%, namun pada suhu 400°C terjadi penurunan luas permukaan dan konsentrasi yaitu $73 \text{ m}^2/\text{g}$ dan 2,46%. Analisis XRD menunjukkan pada suhu 200°C – 400°C dihasilkan puncak yang mengindikasikan terbentuknya hidrogen titanat maupun natrium titanat yang merupakan senyawa intermediet dari TiO_2 *nanotube* dan pada suhu 400°C dihasilkan puncak *anatase*, serta terjadi peningkatan kristalinitas sebanding dengan meningkatnya suhu kalsinasi.

Hu et al. (2013) berhasil mensintesis TiO_2 *nanotube* terdoping N menggunakan metode *Cohydrothermal* dengan variasi rasio massa urea/ TiO_2 sebesar 0, 1, 2, 4, 6, dan 10. Prekursor yang digunakan yaitu TiO_2 (P-25, Acros) yang direaksikan dengan pelarut 10 M NaOH. Larutan kemudian dimasukkan ke dalam autoklaf dengan kondisi suhu hidrotermal 130°C selama 24 jam. Hasil hidrotermal dilanjutkan dengan pencucian menggunakan 0,1 M HCl dengan pH sekitar 1,6. Hasil penelitian menunjukkan semakin tinggi rasio massa maka semakin terbentuk fase *rutile* pada struktur kristalnya. Peningkatan rasio massa juga menyebabkan peningkatan rasio mol. Menurut Torres et al. (2004), nanopartikel TiO_2 terdoping N menunjukkan peningkatan absorpsi antara 400–700 nm tergantung pada kondisi preparasinya. TiO_2 terdoping N dengan tingkat *doping*

yang berbeda menyebabkan pergeseran serapan sinar tampak yang semakin melebar sesuai peningkatan konsentrasi nitrogen terdoping.

2.7 Karakterisasi

2.7.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Difraktometer sinar-X termasuk salah satu teknik penguraian sinar-X yang dapat mengidentifikasi struktur kristal dan kualitas dengan menganalisis dan membandingkan spektrum di elemen dengan database yang berjumlah lebih dari 60.000 spektrum difraksi dari zat yang telah diketahui (Leng, 2008). Difraktometer sinar-X terdiri dari tiga bagian yang diantaranya, tabung sinar-X, tempat sampel, dan detektor sinar-X. Sinar-X yang dibiaskan dan ditangkap oleh detektor selanjutnya diterjemahkan sebagai puncak difraksi. Intensitas pembiasan yang semakin kuat menunjukkan semakin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel. Puncak yang muncul pada pola difraktogram menunjukkan bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran akan dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk semua jenis material (Nelson, 2010).

Difraksi sinar-X memberikan informasi yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi fasa-fasa dalam suatu sampel yaitu posisi sudut difraksi maksimum, intensitas puncak, dan distribusi intensitas sebagai fungsi dari sudut difraksi. Setiap bahan menunjukkan pola difraksi yang berbeda. Prinsip difraksi sinar-X yaitu hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Sinar yang dilewatkan ke permukaan kristal sebagian akan terhamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan selanjutnya. Sinar yang dihamburkan tersebut dapat berinterferensi secara destruktif (melemahkan) dan konstruktif (menguatkan). Hamburan sinar tersebut kemudian digunakan untuk analisis (Abdullah & Khairurrijal, 2009). Dasar dari penggunaan difraksi sinar-X untuk mempelajari kisi kristal didapatkan berdasarkan persamaan Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.9)$$

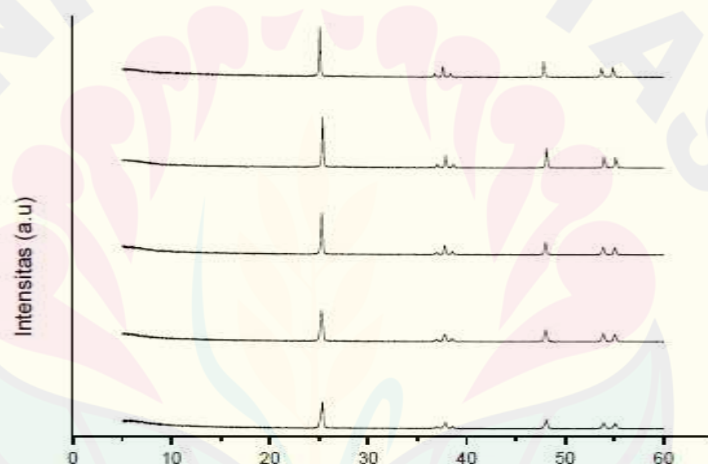
Dimana, λ = panjang gelombang berkas sinar X,

n = bilangan bulat,

d = lebar celah,

θ = sudut difraksi (sudut pengukuran dalam derajat).

Karakterisasi menggunakan XRD sering digunakan pada padatan kristalin karena memiliki atom penyusun dengan susunan teratur sehingga membentuk bidang-bidang dengan jarak antar bidang tertentu dan tiap atomnya dapat memantulkan berkas sinar-X. Suatu zat memiliki pola difraksi yang khas yang dapat menunjukkan dalam keadaan murni atau merupakan campuran zat, sehingga dapat digunakan sebagai dasar dari analisa kualitatif secara difraksi. Analisa kuantitatif didapatkan dari intensitas garis difraksi yang sesuai dengan salah satu komponen campuran, bergantung pada perbandingan konstituen tersebut (Jenkins et al., 1998).



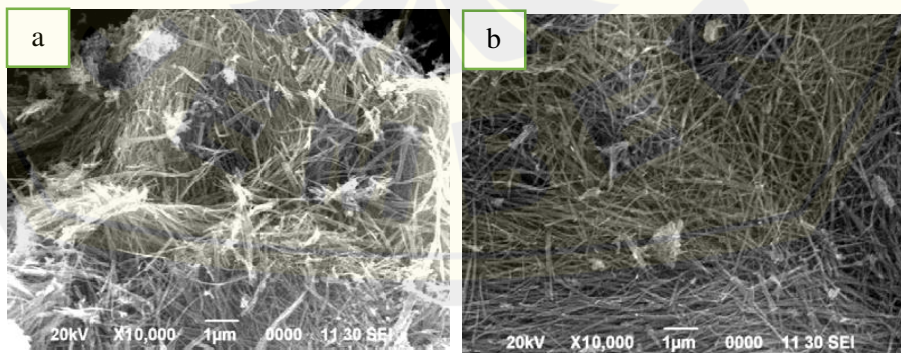
Gambar 2.5 Analisis N-TiO₂ menggunakan XRD (Sumber: Rosanti et al., 2020).

Rosanti et al. (2020) telah melakukan sintesis N-TiO₂ dengan variasi suhu. Hasil dari penelitian ini dapat dilihat pada gambar 2.5 yang menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu dapat menyebabkan intensitas dari puncak tersebut akan semakin turun dengan setengah puncak yang semakin lebar, sehingga puncak yang didapat juga akan semakin lebar. Semakin lebar puncak menyebabkan kristalinitas akan semakin rendah. Suhu kalsinasi yang berkisar dari 300°C-500°C dapat menggeser ke arah panjang gelombang yang lebih besar.

2.7.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) adalah jenis mikroskop yang digunakan untuk melihat benda dengan menggunakan elektron sebagai pengganti dari cahaya. SEM memiliki prinsip kerja yaitu elektron ditembakkan dari katoda filamen ke arah sampel. Interaksi yang terjadi antara elektron dengan sampel menyebabkan elektron kehilangan sejumlah energi sehingga terjadi pemantulan dan emisi elektron. Hasil tersebut kemudian terdeteksi oleh detektor yang dapat divisualisasikan menjadi gambar morfologi dari suatu krsital. SEM dapat merekam permukaan suatu material hingga perbesaran sekitar 10-200.000x dengan ketajaman fokus yang tinggi. Hal ini juga dapat menunjukkan hingga permukaan kasar dari material yang dianalisis (Gedde, 1995). Kelebihan yang dimiliki SEM yaitu kemampuan untuk menggambar area yang besar secara komparatif dari spesimen, kemampuan untuk menggambar materi *bulk* dan berbagai mode analitikal yang tersedia untuk mengukur komposisi dan sifat dasar dari spesimen (Abdullah & Khairurrijal, 2009).

Hasil yang didapat dari SEM dapat menunjukkan morfologi permukaan partikel. SEM dapat menghasilkan gambar dengan permukaan yang tajam dengan syarat yaitu permukaan benda harus bersifat sebagai pemantul elektron atau dapat melepaskan elektron sekunder ketika ditembak dengan berkas elektron (bersifat konduktif) (Dolat et al., 2014). Mulia (2009) melakukan sintesis TiO_2 *nanotube* dengan dopan N dan tanpa dopan. Hasil yang didapat pada Gambar 2.6 menunjukkan pada TiO_2 *nanotube* dopan N memiliki struktur tube yang sama dengan tanpa dopan.



(a) TiO_2 *nanotube* tanpa dopan, (b) TiO_2 *nanotube* doped N

Gambar 2.6 Hasil karakterisasi SEM TiO_2 *nanotube* (Sumber: Mulia, 2009)

2.7.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Pada tahun 1938 tiga orang ilmuwan berhasil melakukan penelitian tentang adsorpsi gas multilayer, yaitu Stephen Brunauer, P.H. Emmett, dan Edward Teller. Teori yang dihasilkan dari penelitian menjelaskan bahwa energi diserap melalui adanya induksi dipol ke dalam gas non-polar sehingga terjadi ikatan antara lapisan teradsorpsi (Brunauer et al., 1938). Teori tersebut merupakan lanjutan dari teori Langmuir yang sebelumnya terbatas hanya pada satu lapisan saja (monolayer). Adsorpsi molekul gas di permukaan zat padat bergantung pada luas permukaan yang dimiliki zat padat tersebut, sehingga teori ini dapat digunakan untuk menentukan luas permukaan zat padat (Abdullah & Khairurrijal, 2009).

Metode BET dapat menyajikan informasi tentang luas permukaan spesifik zat padat yang dapat digunakan untuk memperkirakan ukuran rata-rata partikel zat padat. Luas permukaan spesifik pada material berpori dapat ditentukan oleh porositas spesifik zat padat, yaitu molekul dapat teradsorpsi pada permukaan zat padat hingga beberapa lapis dan tidak ada interaksi antar molekul gas yang teradsorpsi pada permukaan zat padat (Abdullah & Khairurrijal, 2009). Luas permukaan total padatan dapat dihitung bila diketahui volume gas (nitrogen, argon, atau helium) yang dapat diserap oleh suatu permukaan padatan pada suhu dan tekanan tertentu dan juga diketahui secara teoritis luas permukaan dari satu molekul gas yang diserap. Luas permukaan adalah jumlah pori pada setiap satuan luas dari sampel, sedangkan luas permukaan spesifik adalah luas permukaan per satuan gram (Firdaus et al., 2013). Metode pendekatan BET termasuk lanjutan dari persamaan isotherm Langmuir yang digunakan untuk adsorpsi *multilayer* :

$$\frac{V}{Vm} = \frac{cp}{[P_0 - P] \left[1 + \frac{(c-1)P}{P_0} \right]} \quad (2.10)$$

Berdasarkan persamaan di atas diketahui bahwa V_m merupakan volume lapis tipis, dan c menyatakan panas adsorpsi dengan ketentuan pencairan yang konstan terhadap bahan-bahan bernilai dibawah 100. Persamaan di atas dapat berlaku dengan ketentuan nilai $P/P_0 \leq 0,3$ dan jika kondisi P/P_0 mendekati satu dapat menyebabkan terjadinya kondensasi cairan pada mikropori hingga mesopori.

Nilai V_m dan luas permukaan dapat ditentukan dengan mengubah persamaan isoterm Langmuir:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_{mc}} + \frac{(c-1)}{V_{mc}} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.11)$$

(Firdaus et al., 2013).

Hu et al. (2011) telah melakukan sintesis TiO_2 *nanotube* terdoping N menggunakan metode *cohydrothermal* dengan variasi suhu kalsinasi. Hasil penelitian ini menunjukkan semakin tinggi suhu kalsinasi dapat meningkatkan luas permukaan N- TiO_2 *nanotube*. Pada suhu kalsinasi 300°C didapatkan luas permukaan tertinggi yaitu $292 \text{ m}^2/\text{g}$ dan terjadi penurunan pada suhu 400°C sebesar $73 \text{ m}^2/\text{g}$. Luas permukaan yang tinggi juga dapat mengindikasikan produk yang sebelumnya TiO_2 nanopartikel menjadi TiO_2 *nanotube*.

2.7.4 Spektrofotometer *Fourier Transformation Infra Red* (FTIR)

Spektrofotometer FTIR merupakan alat instrumen yang digunakan untuk mengidentifikasi mineral secara kualitatif. Analisis FTIR yang sering digunakan untuk mengidentifikasi mineral tersebut bergantung pada getaran molekul. Spektroskopi FTIR juga mempunyai kemampuan yang cepat dalam menganalisis dan preparasi sampel yang dibutuhkan sederhana (Rasyida et al., 2014). Spektrofotometer FTIR biasa digunakan untuk mengukur resapan radiasi inframerah pada berbagai panjang gelombang (Fessenden, 1982). Radiasi inframerah terletak pada spektrum elektromagnetik antara daerah visibel dan daerah microwave dengan penggunaan pada batas panjang gelombang antara 4000 dan 400 cm^{-1} . Spektrum vibrasi tampak berupa pita dengan dua tipe vibrasi molekuler yaitu stretching dan bending. Vibrasi yang menghasilkan perubahan secara ritmik pada momen dipol dapat diobservasi dalam IR (Silverstein, 2005).

Instrumen FTIR yang didasarkan pada interferometer terdiri dari beam splitter, cermin diam, dan cermin bergerak. Sinar radiasi yang didapat dari sumber melewati beam splitter yang selanjutnya terbagi menjadi dua berkas. Berkas pertama direfleksikan pada cermin yang diam dan berkas lainnya direfleksikan pada cermin yang bergerak tegak lurus. Cermin dapat merefleksikan kembali

radiasi pada beam splitter berulang kali menghasilkan satu berkas sampai pada detektor dan berkas yang lain kembali ke sumber (Stuart, 2004).

Menurut hasil penelitian Azami et al. (2017), senyawa TiO₂ terdopan N memiliki beberapa puncak yang khas yang dapat dilihat pada gambar 2.7 dengan bilangan gelombang sekitar 600 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya ikatan Ti-O-Ti. Hasil sintesis tersebut juga mengakibatkan permukaan TiO₂ terdoping N mampu menyerap gugus OH dari air sehingga memunculkan puncak pada bilangan gelombang sekitar 3300-3400 cm⁻¹ yang menandakan adanya gugus OH stretching atau Ti-OH terminal. Proses masuknya N pada kisi kristal TiO₂ dapat diidentifikasi pada puncak bilangan gelombang sekitar 1449 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya ikatan -N-O_x.

2.7.5 Spektrofotometer UV-Vis

Analisis spektrofotometri adalah analisis kimia yang didasarkan terhadap pengukuran intensitas warna larutan yang akan ditentukan konsentrasinya dibandingkan dengan larutan standar (larutan yang telah diketahui konsentrasinya). Spektrofotometer UV-Vis merupakan alat analisis sampel yang menggunakan prinsip-prinsip absorpsi radiasi gelombang elektromagnetik oleh material dalam rentang panjang gelombang ultraviolet hingga mencakup semua panjang gelombang cahaya tampak (200-700 nm) (Hendayana, 1994). Dasar spektroskopi UV-Vis yaitu serapan cahaya, radiasi cahaya atau elektromagnet dapat dianggap menyerupai gelombang. Bila cahaya jatuh pada senyawa, maka sebagian dari cahaya diserap oleh molekul-molekul sesuai dengan struktur dari molekul senyawa tersebut. Serapan cahaya oleh molekul dalam daerah spektrum UV-Vis bergantung pada struktur elektronik dari molekul (Day & Underwood, 2002).

Spektrofotometer UV-Vis adalah instrumen yang digunakan untuk mengukur interaksi materi dengan energi menggunakan sinar UV dan cahaya tampak. Spektrofotometer tersebut merupakan gabungan dari spektrofotometer UV dan spektrofotometer *Visible*. Sumber cahaya yang digunakan pada instrumen tersebut berupa kombinasi antara lampu tungsten halogen dan lampu deuterium (D2) (Day & Underwood, 2002).

Hasil karakterisasi UV-Vis dari sampel yang diuji berupa nilai absorbansi yang didasari oleh hukum Lambert-Beer (Hendayana, 1994). Seberkas cahaya yang dilewatkan pada suatu material transparan menyebabkan intensitas cahaya yang ditransmisikan makin lama makin berkurang. Intensitas cahaya tersebut memenuhi persamaan hukum Lambert-Beer:

$$A = -\log T = \alpha bc \quad (2.12)$$

Dimana, A = absorbansi,

a = absorptivitas ($\text{g}^{-1} \text{cm}^{-1}$),

b = ketebalan (cm),

c = konsentrasi (M),

ε = absorptivitas molar ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Nilai absorbansi yang didapat dari karakterisasi tersebut dapat digunakan untuk menentukan nilai energi *band gap* dengan metode *Tauc plot*. Metode ini didasarkan pada penentuan energi *band gap* dalam bentuk grafik yang dibuat dengan hubungan antara energi yang diserap (foton) sebesar $h\nu$ sebagai absis, dan hasil kali antara koefisien absorpsi (α) dengan energi yang diserap (foton) dan dipangkatkan dengan n dapat dituliskan seperti $(\alpha h\nu)^n$ sebagai ordinat. Nilai n bernilai 2 bila transisi yang dilakukan tidak langsung, sedangkan n bernilai $\frac{1}{2}$ jika terjadi transisi langsung (Ahda & Mardiyanto, 2008). Energi *band gap* semikonduktor yaitu besarnya $h\nu$ pada saat $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$, dan sesuai dengan Persamaan *Tauc*:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (2.13)$$

dimana: α = koefisien absorpsi

h = konstanta planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s)

B = konstanta

E_g = energi *band gap* (eV)

Besarnya energi *band gap* dapat diperoleh dari pada saat $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$, sehingga rumus persamaan sebagai berikut

$$0 = B h\nu - B E_g \quad (2.14)$$

$$E_g = h\nu \quad (2.15)$$

BAB 3. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Jember dan Laboratorium Teknologi Terapan Jurusan Teknik Mesin Fakultas Teknik. Karakterisasi *Fourier Transformation Infra Red* (FTIR) dilakukan di jurusan Kimia FMIPA, Universitas Jember. Karakterisasi BET dilakukan di Universitas Pembangunan Nasional “Veteran” Yogyakarta. Karakterisasi *X-ray Diffraction* (XRD) dilakukan di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Karakterisasi *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dilakukan di Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Yogyakarta dan Cibinong. Waktu Penelitian dilaksanakan pada bulan Januari 2021 sampai dengan Desember 2021.

3.2 Alat dan Bahan

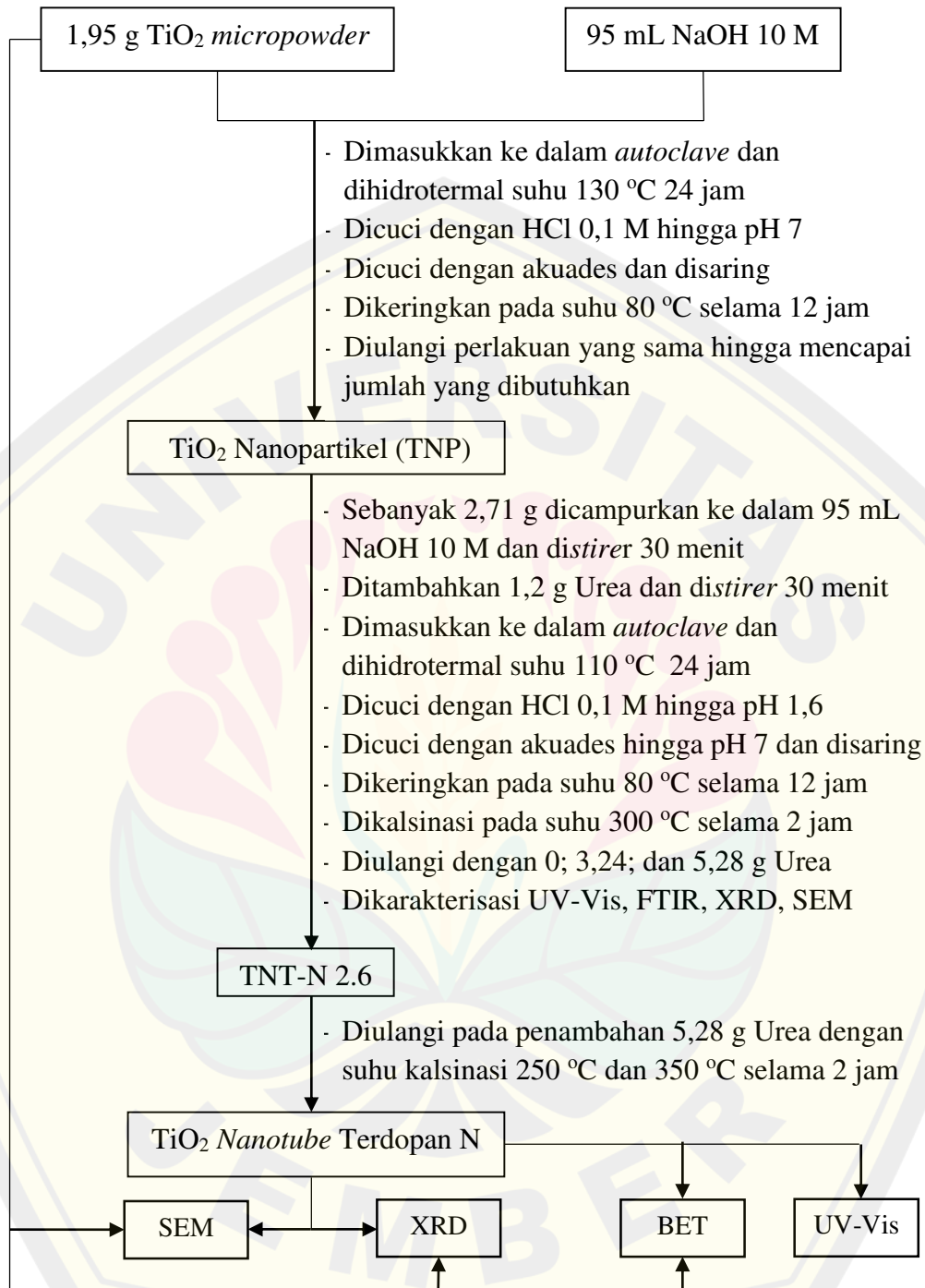
3.2.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah pipet volume 25 mL, pipet volume 20 mL, pipet tetes, gelas beaker 150 mL, gelas ukur 50 mL, labu ukur 100 mL, labu ukur 250 mL, batang pengaduk, corong, spatula, gelas arloji, botol semprot, oven (Memmert), pH meter, pengaduk magnetik dan anak strirer, neraca analitik (*Ohaus Analytical Plus*), *Muffle furnace* (*Barnsted Termoylne* 1400), *Scanning Electron Microscopy* (SEM, JEOL JSM-IT 200), *Teflon-lined Autoclave* 100 mL, *Surface Area Analyzer* (BET, Quanthachrome Nova Station A dan Quanthachrome Nova Touch 4LX), *X-Ray Diffraction* (XRD, Xpert MPD PANalytical), *Fourier Transformation Infra Red* (FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS10), dan Spektrofotometer UV-Vis (Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis).

3.2.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain TiO_2 micropowder (*Merck*), NaOH (*Merck*), HCl (*Merck*, 37%), urea (*Merck*), kertas saring Whatman 42, kertas pH universal, *aquademin*, dan akuades.

3.3 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.1 Diagram alir penelitian

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Sintesis TiO₂ Nanopartikel (TNP) Metode Hidrotermal

Sampel TiO₂ *micropowder* yang digunakan sebagai precursor dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM, BET untuk mengetahui karakteristiknya. TiO₂ *micropowder* sebanyak 1,95 gram dicampurkan ke dalam 95 mL NaOH 10 M. Campuran tersebut selanjutnya diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 30 menit hingga diperoleh suspensi. Suspensi dimasukkan ke dalam autoklaf dan disegel rapat. Autoklaf kemudian dimasukkan ke dalam oven untuk proses hidrotermal. Proses hidrotermal dilakukan selama 24 jam dengan suhu 130°C. Autoklaf kemudian dikeluarkan dari oven dan didinginkan hingga suhu autoklaf turun di kisaran suhu ruang. Hasil hidrotermal kemudian dilakukan dekantasi dan dimasukkan ke dalam gelas beaker 150 mL. Padatan tersebut ditambahkan larutan HCl 0,1 M sambil diaduk menggunakan pengaduk magnetik, dilakukan hingga pH campuran mencapai pH 7 dan diukur menggunakan kertas pH universal serta dicatat volume yang diperlukan. Campuran selanjutnya didiamkan hingga terbentuk 2 fase, yaitu cairan dan padatan. Padatan yang terbentuk dipisahkan dari cairannya dengan cara dekantasi. Padatan tersebut dicuci menggunakan akuades dengan volume yang sama seperti volume HCl saat pencucian sebelumnya. Padatan selanjutnya disaring menggunakan kertas saring yang telah ditimbang. Padatan yang telah dicuci kemudian dikeringkan pada suhu 80°C selama 12 jam. Hasil sintesis berupa padatan TiO₂ nanopartikel dikarakterisasi menggunakan XRD untuk menentukan fase kristal TiO₂ dan SEM sebagai data morfologi permukaan. Metode sintesis TNP ini diadopsi dari penelitian Maghfirah (2014) dengan sedikit modifikasi.

3.4.2 Sintesis TiO₂ Nanotube Terdoping N Metode *Cohydrothermal*

TiO₂ nanopartikel sebanyak 2,71 gram hasil sintesis dicampurkan ke dalam 90 mL NaOH 10 M dan distirer selama 30 menit. Selanjutnya, ditambahkan urea sebanyak 1,2 gram dan distirer lagi selama 30 menit hingga terbentuk suspensi. Suspensi dimasukkan ke dalam teflon autoklaf dan disegel rapat. Autoklaf kemudian dimasukkan ke dalam oven untuk proses hidrotermal. Proses hidrotermal

dilakukan selama 24 jam dengan suhu 110°C. Autoklaf kemudian dikeluarkan dari oven dan didinginkan hingga suhu autoklaf turun di kisaran suhu ruang. Hasil hidrotermal kemudian dilakukan dekantasi dan dimasukkan ke dalam gelas beaker 150 mL. Padatan tersebut ditambahkan larutan HCl 0,1 M sambil diaduk menggunakan pengaduk magnetik dan diukur menggunakan pH meter hingga campuran mencapai pH 1,6 dan dicatat volume HCl yang digunakan. Campuran selanjutnya didiamkan hingga terbentuk 2 fase, yaitu cairan dan padatan. . Padatan tersebut ditambahkan akuades hingga mencapai pH 7 diukur menggunakan kertas pH universal, selanjutnya dipisahkan dari cairannya dengan cara dekantasi dan disaring padatannya menggunakan kertas saring whatman yang telah ditimbang. Padatan tersebut kemudian dikeringkan pada suhu 80°C selama 12 jam. Hasil sintesis yang diperoleh kemudian dikalsinasi pada suhu 300°C selama 2 jam dan diberi label sampel TNT-N 0,6. Selanjutnya dilakukan pengulangan perlakuan dengan variasi rasio mol urea/TiO₂ 0; 1,6/1; 2,6/1 dengan massa urea berturut-turut sebesar 0 gram, 3,24 gram, dan 5,24 gram dengan diberi label berturut-turut TNT-Non, TNT-N 1,6 dan TNT-N 2,6. Hasil sintesis berupa padatan TiO₂ *nanotube* dikarakterisasi menggunakan UV-Vis untuk mendapatkan data absorbansi yang digunakan dalam menentukan energi *band gap* yang dihasilkan dan XRD untuk menentukan fase kristal anatase serta FTIR untuk menentukan masuknya dopan. Sampel TNT-N 2.6 dilakukan pengulangan perlakuan dengan variasi suhu kalsinasi 250°C, dan 350°C. Masing-masing sampel variasi suhu kalsinasi diberi label TNT-N250, TNT-N300, dan TNT-N350. Sampel yang telah dikalsinasi pada masing-masing variasi suhu kalsinasi kemudian dikarakterisasi menggunakan UV-Vis untuk mendapatkan data absorbansi dalam menentukan energi *band gap* yang dihasilkan, BET sebagai data luas permukaan, SEM sebagai data morfologi *tube* dan ukuran partikel, dan XRD sebagai data kristalinitas terhadap puncak *anatase* yang terbentuk. Metode sintesis ini diadopsi dari penelitian Hu et al. (2011) dengan sedikit modifikasi.

3.4.3 Karakterisasi Spektrofotometer UV-Vis

TiO₂ *nanotube* terdoping N sebanyak 0,04135 g masing-masing dimasukkan kedalam 50 mL *aquademin* dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 5 jam. Larutan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam kuvet dan dianalisa menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan mengatur panjang gelombang pada 200 nm – 800 nm. Blanko yang digunakan adalah *aquademin*. Hasil yang diperoleh berupa nilai absorbansi yang digunakan untuk mengetahui energi band gap dari masing-masing fotokatalis melalui metode *Tauc Plot*. *Plotting* ekstrapolasi grafik dilakukan dengan nilai $(\alpha h\nu)^{1/n}$ sebagai sumbu y, dan $h\nu$ sebagai sumbu x. Perhitungan E_g dilakukan dengan intrapolasi linier yang diawali dengan menentukan range linear pada grafik hubungan antara $(\alpha h\nu)^{1/n}$ dengan $h\nu$. Data pada range tersebut dibuat intrapolasi linier untuk mendapatkan persamaan garis $y = mx \pm c$. Nilai band gap diperoleh ketika $y = 0$, sehingga diperoleh persamaan $x = \frac{c}{m}$, dimana x merupakan nilai energi band gap.

3.4.4 Tabulasi Data

Tabulasi data pada penelitian ini ditunjukkan pada Tabel 3.1, Tabel 3.2, dan Tabel 3.3

Tabel 3.1 Variasi rasio mol urea/TiO₂ pada sintesis TiO₂ *nanotube* terdoping N

Sampel	Rasio mol urea/TiO ₂	Massa TiO ₂ (gram)	Massa urea (gram)
N-TNT0	0:1	2,71	0
N-TNT1	0,6:1	2,71	1,2
N-TNT2	1,6:1	2,71	3,24
N-TNT3	2,6:1	2,71	5,28

Tabel 3.2 Karakterisasi TiO₂ *nanotube* terdoping N variasi rasio mol urea/TiO₂

Sampel	Rasio mol urea:TiO ₂	Kalsinasi	FTIR	UV-Vis	XRD	SEM	BET
TNT-Non	0:1	300 °C	✓	✓	✓	✓	✓
TNT-N 0,6	0,6:1	300 °C	✓	✓	✓		
TNT-N 1,6	1,6:1	300 °C	✓	✓	✓		
TNT-N 2,6	2,6:1	300 °C	✓	✓	✓	✓	✓

Tabel 3.3 Karakterisasi TiO₂ *nanotube* terdoping N variasi kalsinasi

Sampel	Rasio mol urea:TiO ₂	Suhu Kalsinasi	BET	XRD	UV-Vis
TNT-N 250	2,6:1	250°C	✓	✓	✓
TNT-N 300	2,6:1	300°C	✓	✓	✓
TNT-N 350	2,6:1	350°C	✓	✓	✓

3.4.5 Pembuatan Larutan

a. Pembuatan Larutan NaOH 10 M

Padatan NaOH ditimbang sebanyak 40,03426 gram menggunakan neraca analitik, lalu dimasukkan ke dalam gelas beaker 100 mL. Padatan tersebut kemudian dilarutkan dengan akuades melalui pengadukan menggunakan pengaduk magnetic hingga larut. Larutan selanjutnya dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan kemudian ditambahkan dengan akuades sampai tanda batas.

b. Pembuatan Larutan HCl 1 M

Larutan HCl 1 M dibuat dengan mengencerkan larutan HCl 37%. HCl 37% dimasukkan dalam gelas beaker secukupnya, lalu sebanyak 20 mL dipipet menggunakan pipet volume 20 mL, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL yang telah berisi sedikit akuades kemudian ditambahkan dengan akuades sampai tanda batas.

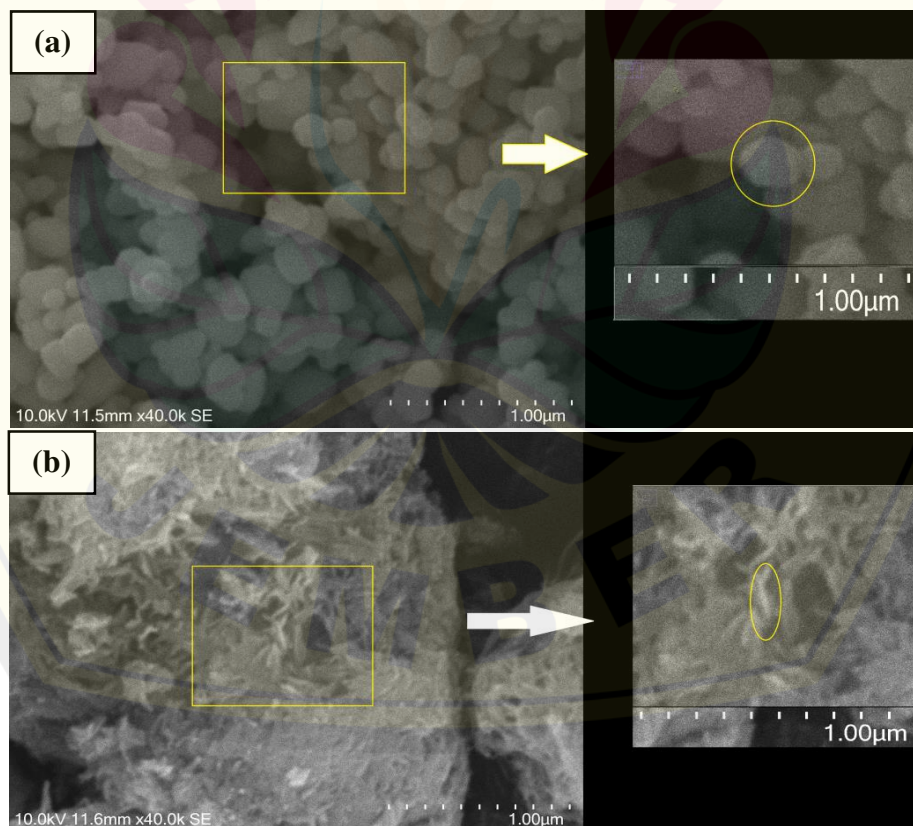
c. Pembuatan Larutan HCl 0,1 M

Larutan HCl 0,1 M dibuat dengan cara mengencerkan larutan HCl 1 M. HCl 1 M diambil sebanyak 25 mL menggunakan pipet volume 25 mL, kemudian dimasukkan dalam labu ukur 250 mL yang berisi sedikit akuades kemudian ditambahkan dengan akuades sampai tanda batas.

BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakteristik TiO₂ Nanopartikel

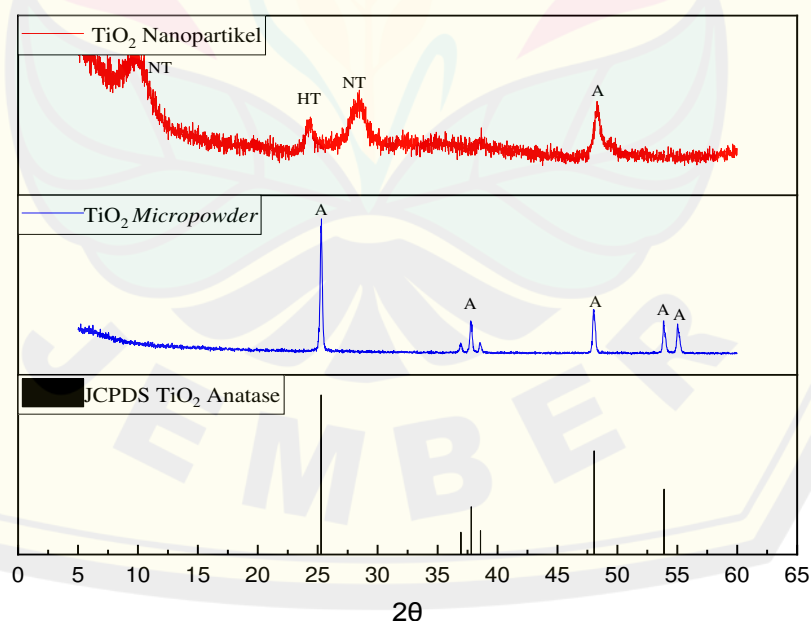
TiO₂ nanopartikel disintesis menggunakan metode hidrotermal tahap pertama. TiO₂ *micropowder* sebagai prekursor awal dikarakterisasi terlebih dahulu menggunakan SEM, BET dan XRD. Karakterisasi SEM bertujuan untuk melihat morfologi dari permukaan sampel dan menentukan ukuran partikel menggunakan *software* ImageJ. Hasil analisis SEM dapat dilihat pada Gambar 4.1(a) yang menunjukkan morfologi TiO₂ *micropowder* berbentuk *sphere* (bola) dengan distribusi ukuran partikel sebesar 109-297 nm (Lampiran 4.1) yang tidak termasuk dalam skala nanometer (1-100 nm). Hal ini menunjukkan bahwa prekursor berada dalam skala mikro (Filipponi et al., 2012). Prekursor TiO₂ *micropowder* juga memiliki luas permukaan sebesar 1,58 m²/g yang diperoleh dari hasil karakterisasi BET (Lampiran 4.5).



Gambar 4.1. Hasil SEM TiO₂ (a) *Micropowder* dan (b) TiO₂ Nanopartikel

TiO₂ nanopartikel juga dikarakterisasi menggunakan SEM yang dapat dilihat pada Gambar 4.1 (b) yang menunjukkan morfologi TiO₂ nanopartikel berubah dari bentuk bola (sphere) pada TiO₂ *micropowder* menjadi serabut (*fiber*). Serabut yang terbentuk selama sintesis TiO₂ nanopartikel disebabkan oleh proses penggulungan natrium titanat (Na₂Ti₃O₇) yang berbentuk lembaran pada saat proses pencucian dengan larutan HCl dan akuades (Sekino, 2016). Distribusi ukuran partikel TiO₂ nanopartikel yang diperoleh sebesar 21-43 nm (Lampiran 4.2) yang mengindikasikan sebagai terbentuknya nanopartikel karena berada pada rentang 1-100 nm (Filipponi et al., 2012).

Hasil analisis XRD pada prekursor TiO₂ *micropowder* dapat dilihat pada Gambar 4.2. TiO₂ *micropowder* memiliki tujuh pola difraksi dengan intensitas yang tinggi pada 2θ sebesar 25.276°, 36.939°, 37.776°, 38.5063°, 48.019°, 53.862°, dan 55.019° (Lampiran 4.8 a). Pola – pola difraksi tersebut serupa dengan data JCPDS TiO₂ *anatase* yang memiliki fase kristal *anatase* (Lampiran 4.9 a). Pola – pola difraksi TNP juga dapat dilihat pada gambar 4.2 yang memiliki beberapa perbedaan puncak dari TiO₂ *micropowder* setelah dilakukan sintesis yaitu sebesar 9.859°, 24.401°, 28.538°, 38.659°, dan 48.338° (Lampiran 4.8 b).



(A) TiO₂ *Anatase*, (HT) Hidrogen Titanat, (NT) Natrium Titanat

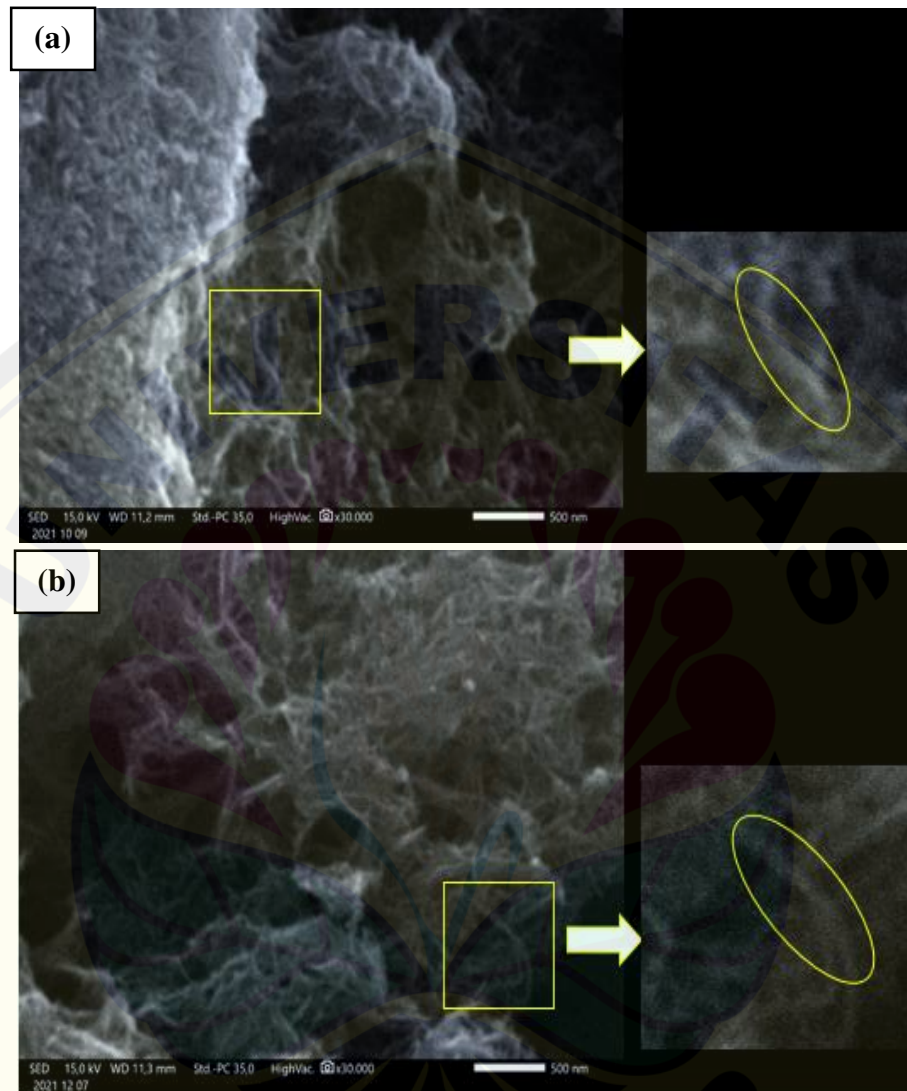
Gambar 4.2 Difraktogram TiO₂ *Micropowder* dan TiO₂ Nanopartikel

TiO₂ nanopartikel membentuk pola difraksi yang tidak lengkap pada pola difraksi fase kristal TiO₂ *anatase*. Pola difraksi yang teridentifikasi sebagai fase kristal TiO₂ *anatase* hanya terdapat pada puncak 48.338° yang mirip dengan data puncak difraksi JCPDS TiO₂ *anatase* (Lampiran 4.9 a). Puncak difraksi 9.859° dan 28.538° dapat diidentifikasi sebagai terbentuknya natrium titanat karena mirip dengan data puncak difraksi pada JCPDS natrium titanat (Na₂Ti₃O₇) (Lampiran 4.9 b). Natrium titanat terbentuk karena adanya pemutusan ikatan TiO₂ yang bereaksi dengan NaOH pada proses hidrotermal (Razali et al., 2013). Pembentukan hidrogen titanat juga diidentifikasi pada puncak 24.401° (Lampiran 4.9 c). Hal ini disebabkan karena terjadinya proses pertukaran ion natrium dengan ion hidrogen pada saat pencucian menggunakan HCl (Razali et al., 2013).

4.2 Karakteristik TNT-N Hasil Variasi Rasio mol Urea/TiO₂

Hasil TiO₂ nanopartikel yang diperoleh pada hidrotermal tahap pertama digunakan sebagai prekursor untuk mensintesis TiO₂ *nanotube* terdoping N (TNT-N) menggunakan metode *cohydrothermal*. TiO₂ *nanotube* tanpa dopan (TNT-Non Urea) disintesis terlebih dahulu sebelum melakukan penambahan dopan menggunakan urea. Hasil TiO₂ *nanotube* tersebut dikarakterisasi menggunakan SEM dan BET yang bertujuan untuk mengidentifikasi terbentuknya *nanotube*. Hasil analisis SEM pada sampel TNT-Non Urea dapat dilihat pada Gambar 4.3 (a) yang menunjukkan morfologi berupa serabut-serabut panjang (*fiber*) dengan distribusi ukuran partikel sebesar 21-42 nm (Lampiran 4.3). Morfologi TiO₂ *nanotube* tersebut mengalami sedikit perubahan dibandingkan dengan TiO₂ nanopartikel yang berbentuk serabut pendek pada Gambar 4.1 (b). Bentuk serabut (*fiber*) tersebut disebabkan karena adanya mekanisme pembentukan struktur *nanotube*. Hal ini disebabkan karena adanya tegangan permukaan pada *nanosheet* yang menyebabkan terjadinya proses pelengkungan membentuk *nanotube* sehingga dapat mengurangi tegangan tersebut (Zhang et al., 2003). TiO₂ *nanotube* tanpa dopan juga memiliki luas permukaan sebesar 207,314 m²/g (Lampiran 4.5 a). Menurut Razali (2013), TiO₂ *nanotube* memiliki morfologi permukaan dengan serabut yang sedikit lebih panjang dibandingkan TiO₂ *nanopartikel*, sedangkan

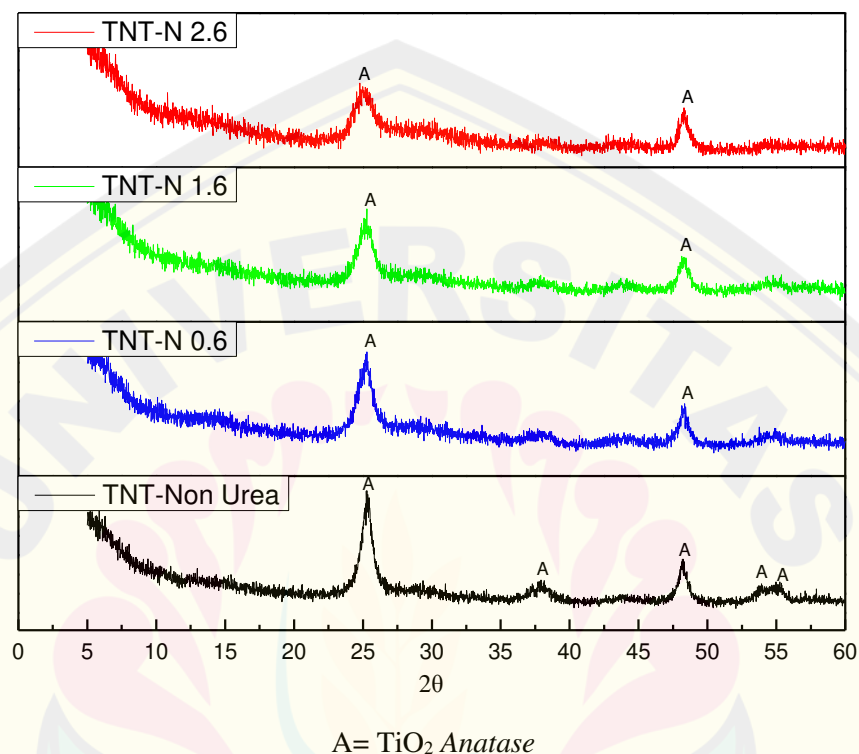
menurut Morgan (2010) menyatakan bahwa luas permukaan TiO_2 *nanotube* berada pada rentang 100-400 m^2/g . Berdasarkan kedua data SEM dan BET tersebut menunjukkan kemungkinan besar terbentuknya TiO_2 *nanotube*.



Gambar 4.3 Hasil SEM (a) TNT-Non Urea dan (b) TNT-N

Hasil analisis SEM TiO_2 *nanotube* terdoping N (TNT-N) yang ditunjukkan pada Gambar 4.3 (b) memiliki morfologi berupa serabut-serabut panjang (*fiber*) yang tidak berbeda jauh dibandingkan TiO_2 *nanotube* tanpa dopan (Mulia, 2009). Bentuk *fiber* atau serabut ini menandakan bahwa sampel tersebut kemungkinan terbentuk *nanotube* (Ray & Salehiyan, 2020). Sampel TiO_2 *nanotube* terdoping N juga dihitung ukuran partikelnya menggunakan *software* ImageJ. Distribusi ukuran

partikel yang didapat sebesar 32-50 nm. Hal ini menunjukkan terjadinya peningkatan ukuran partikel dibandingkan dengan TiO_2 *nanotube* tanpa dopan. Menurut Oda et al. (2015), adanya dopan N dapat menyebabkan peningkatan ukuran partikel TiO_2 .

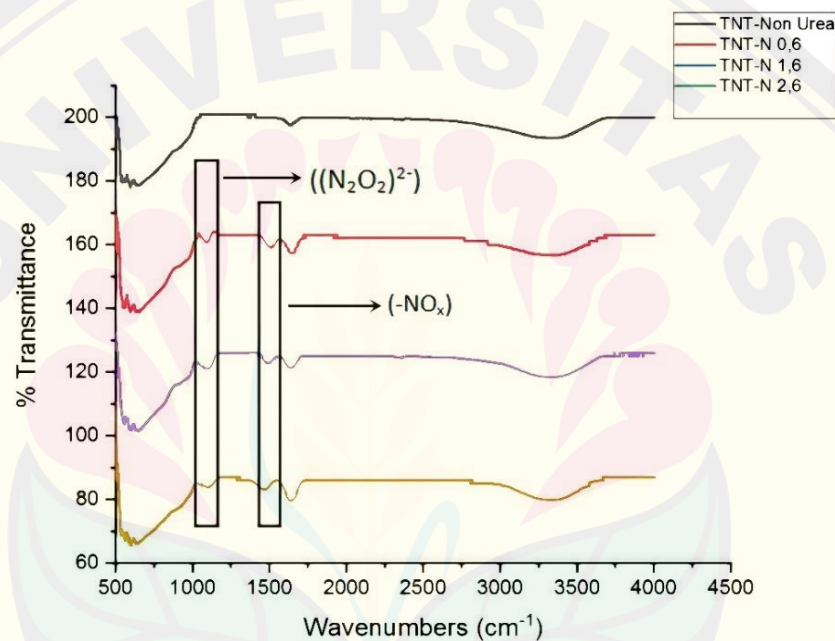


Gambar 4.4 Difraktogram TNT-Non Urea, TNT-N 0.6, TNT-N 1.6, dan TNT-N 2.6

Hasil analisis XRD sampel TiO_2 *nanotube* terdoping N dengan variasi rasio mol urea/ TiO_2 ditunjukkan pada Gambar 4.4. Difraktogram keempat variasi tersebut menunjukkan adanya pembentukan pola difraksi fase kristal TiO_2 *anatase*. Hasil XRD variasi rasio mol urea/ TiO_2 membentuk pola difraksi yang tidak lengkap pada pola difraksi fase kristal TiO_2 *anatase*. Sampel TNT-Non Urea memiliki beberapa pola difraksi yang mirip dengan data JCPDS TiO_2 *anatase* yaitu 25.386° , 37.932° , 48.167° , 53.758° , dan 55.302° (Lampiran 4.8 c). Sampel TNT-N 0,6 juga memiliki pola difraksi kristal *anatase* yaitu 25.256° dan 48.172° (Lampiran 4.8 d). Sampel TNT-N 1,6 memiliki pola difraksi kristal *anatase* yaitu 25.185° dan 48.335° (Lampiran 4.8 e). Sampel TNT-N 2,6 memiliki pola difraksi kristal *anatase* yaitu 24.703° dan 48.241° (Lampiran 4.8 f). Pola-pola difraksi pada

sampel variasi rasio mol urea/TiO₂ tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan terhadap pembentukan fase kristal anatase. Menurut Rosanti et al. (2020), TiO₂ terdopan N juga memiliki pola difraksi fase kristal anatase yang tidak jauh berbeda dengan pola difraksi TiO₂.

TiO₂ *nanotube* terdoping N dengan variasi rasio mol urea/TiO₂ dikarakterisasi menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infra Red*). Karakterisasi tersebut bertujuan untuk mengamati adanya perubahan gugus atau ikatan yang terbentuk. Hasil analisis FTIR dapat dilihat pada Gambar 4.5 yang memiliki beberapa bilangan gelombang tertentu pada masing-masing sampel.



Gambar 4.5 Spektra IR TNT-Non Urea, TNT-N 0.6, TNT-N 1.6, dan TNT-N 2.6

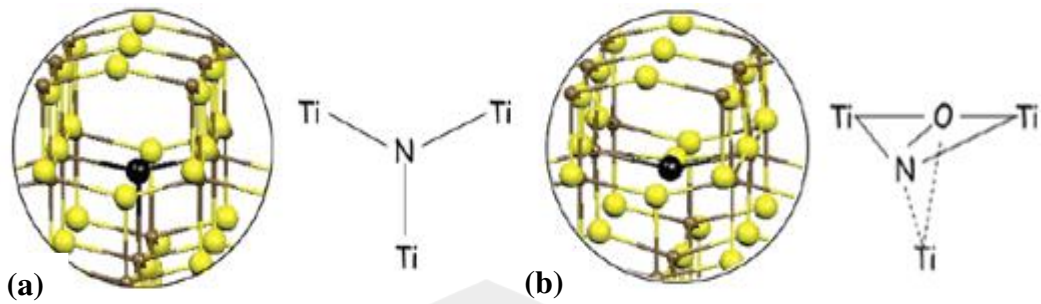
Hasil spektra IR pada Gambar 4.5 menunjukkan adanya ikatan Ti-O-Ti pada bilangan gelombang sekitar 550 cm⁻¹ yang dimiliki oleh keempat sampel tersebut. Daerah tersebut merupakan puncak khas yang dimiliki oleh senyawa TiO₂ (Huang, 2008). Bilangan gelombang sekitar 1630 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan O-H *bending* yang dihasilkan saat proses hidrotermal karena adanya interaksi dengan permukaan TiO₂ *nanotube*. Bilangan gelombang sekitar 3300 cm⁻¹ juga dideteksi pada semua sampel yang dapat diindikasikan sebagai adanya ikatan Ti-OH dan gugus O-H yang teradsorpsi pada permukaan TiO₂ (Peng, 2008). Puncak baru terdeteksi pada bilangan gelombang sekitar 1110 cm⁻¹ yang dapat diindikasikan

sebagai masuknya dopan N karena adanya pembentukan *hyponitrite* (N_2O_2)²⁻ (Peng, 2008). Menurut Brady (1990), Pembentukan *hyponitrite* dimungkinkan karena terjadinya proses oksidasi dari ion ammonium (NH_4^+). Menurut Huang (2008), indikasi masuknya dopan N juga dapat diamati pada bilangan gelombang sekitar 1458 cm^{-1} sebagai ikatan $-\text{NO}_x$. Kedua puncak tersebut hanya dapat dideteksi pada sampel TiO_2 *nanotube* terdoping N. Data bilangan gelombang hasil analisis FTIR pada TiO_2 *nanotube* terdoping N ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Data Bilangan Gelombang TiO_2 *Nanotube* terdoping N

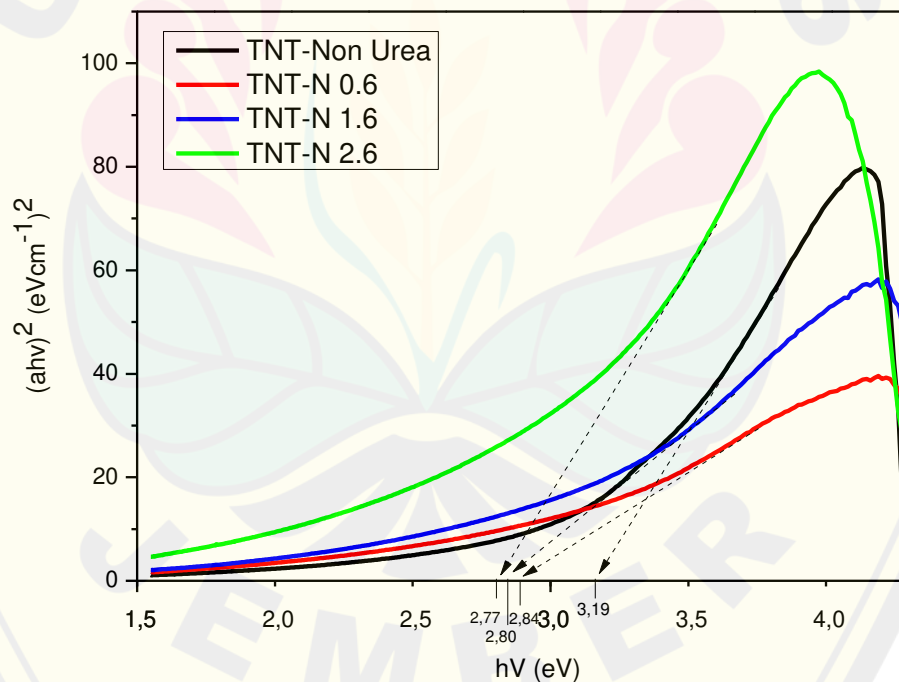
Sampel	Bilangan Gelombang (cm^{-1})				
	Ti-O-Ti (Huang, 2008)	(N_2O_2) ²⁻ (Peng, 2008)	$-\text{NO}_x$ (Huang, 2008)	O-H bending (Peng, 2008)	Ti-OH (Peng, 2008)
TNT-Non Urea	563.51	-	-	1635.83	3328.81
TNT-N 0.6	560.42	1112	1450	1636.46	3378.98
TNT-N 1.6	556.19	1120	1452	1635.93	3342.08
TNT-N 2.6	560.41	1124	1450	1636.05	3320.57

Dopan N yang masuk ke dalam kisi kristal TiO_2 dimungkinkan terjadi secara *substituonal* dan *interstitial* dapat dilihat pada Gambar 4.6. Dopan N yang masuk secara *substituional* terjadi ketika atom N menggantikan O dalam kisi kristal TiO_2 yang membentuk ikatan antara Ti dengan N. Namun, *Interstitial* terjadi ketika N membentuk ikatan koordinasi dengan O tanpa merusak ikatan Ti-O-Ti (Di valentin, 2005). Berdasarkan hasil karakterisasi FTIR yang menunjukkan adanya ikatan N-O pada TiO_2 *nanotube* terdoping N, maka kemungkinan dopan N yang masuk ke dalam kisi kristal TiO_2 *anatase* terjadi secara *interstitial*. Menurut Hu et al. (2011), TiO_2 *nanotube* terdoping N yang disintesis menggunakan metode Kohidrotermal memungkinkan masuknya dopan N secara *Interstitial*.



Gambar 4.6 Sketsa Dopan N dalam Kisi Kristal TiO_2 Anatase secara (a) *substitutional*, dan (b) *Interstitial* (Sumber: Di valentin, 2005).

TiO_2 *nanotube* terdoping N dengan variasi rasio mol urea/ TiO_2 juga dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. Karakterisasi tersebut bertujuan untuk mengetahui nilai absorbansi. Data absorbansi yang diperoleh dapat digunakan untuk menentukan nilai energi *band gap* menggunakan persamaan Tauc Plot hingga diperoleh kurva seperti Gambar 4.7.



Gambar 4.7 Kurva *Band gap* TNT-Non Urea, TNT-N 0.6, TNT-N 1.6, dan TNT-N 2.6

Nilai energi *band gap* dari TiO_2 *nanotube* terdoping N didapat dari kurva linier yang dihasilkan oleh grafik antara $h\nu$ dengan $(\alpha h\nu)^2$ (Lampiran 4.6). Hasil penentuan nilai energi *band gap* ditunjukkan pada tabel 4.2. Nilai energi *band gap*

yang dihasilkan oleh TiO_2 *nanotube* terdoping N lebih kecil daripada TiO_2 *nanotube* tanpa dopan (TNT-Non Urea). Penurunan energi *band gap* dikarenakan adanya dopan N yang dapat membentuk level energi baru di atas pita valensi sehingga jarak menuju pita konduksi semakin kecil. Peristiwa tersebut disebabkan adanya proses penyisipan nitrogen ke dalam material TiO_2 *nanotube* yang dapat terjadi karena jari-jari ionik dari nitrogen dan oksigen tidak jauh berbeda. Orbital $2p$ dari nitrogen dan orbital $2p$ dari oksigen terlampaui dekat sehingga dapat membentuk level energi baru di atas pita valensi TiO_2 yang ditunjukkan dengan energi *gap* yang semakin kecil sehingga aktivitasnya bisa bergeser ke daerah sinar tampak serta meningkatkan efisiensi fotokatalis TiO_2 (Rane et al., 2006).

Tabel 4.2 Nilai *Band Gap* TiO_2 *Nanotube* terdoping N

Sampel	Band gap (Eg)
TNT-Non Urea	3,19 eV
TNT-N 0.6	2,84 eV
TNT-N 1.6	2,80 eV
TNT-N 2.6	2,77 eV

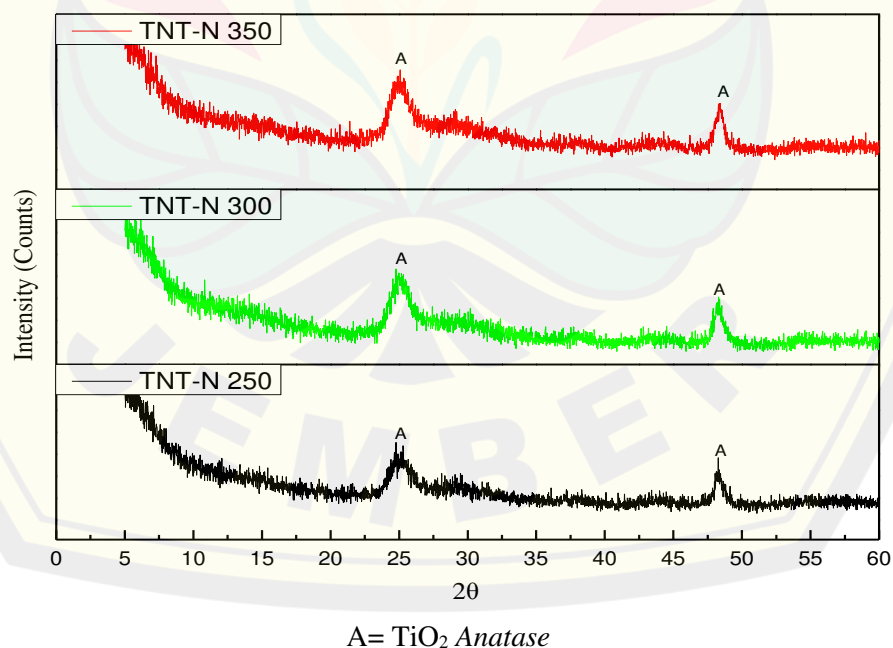
Nilai energi *band gap* pada sampel TiO_2 *nanotube* terdoping N pada Tabel 4.2 menunjukkan penurunan seiring dengan meningkatnya rasio mol urea/ TiO_2 yaitu TNT-N 0,6; TNT-N 1,6; dan TNT-N 2,6 dengan nilai berurut-turut sebesar 2,84 eV, 2,80 eV, dan 2,77 eV (Lampiran 4.6). Penurunan nilai energi *band gap* pada peningkatan rasio mol urea/ TiO_2 dikarenakan semakin banyak urea yang direaksikan dengan TiO_2 maka semakin banyak dopan N yang masuk dalam kisi kristal TiO_2 yang menyebabkan energi *band gap* yang dihasilkan semakin turun (Riyani et al., 2012). Nilai energi *band gap* TiO_2 *nanotube* tanpa dopan (TNT-Non Urea) berada pada daerah absorpsi sinar UV yaitu 3,19 eV (388 nm), namun setelah didoping dengan nitrogen menyebabkan daerah absorpsinya bergeser ke daerah sinar tampak (400-800 nm) (Lampiran 4.6).

Sampel TNT-N dengan variasi rasio mol urea/ TiO_2 yang memiliki nilai energi *bandgap* terkecil adalah sampel TNT-N 2.6. Berdasarkan karakterisasi di atas, sampel TNT-N 2,6 memiliki nilai energi bandgap yang paling kecil dibanding

variasi lainnya yaitu 2,77 eV. Sampel tersebut juga memiliki pola difraksi fase kristal *anatase* yang tidak berbeda jauh dengan variasi lainnya. Adanya ikatan N-Ox yang muncul pada spektra IR menunjukkan bahwa penambahan dopan N berhasil. Sampel TNT-N 2,6 selanjutnya dilakukan karakterisasi menggunakan SEM untuk mengetahui perbandingan morfologi dari TiO₂ *nanotube* tanpa dopan dan TiO₂ *nanotube* terdoping N.

4.3 Karakteristik TNT-N Hasil Variasi Kalsinasi

TiO₂ *nanotube* terdoping N dengan rasio mol urea/TiO₂ 2,6/1 (TNT-N 2,6) dilakukan variasi kalsinasi dengan suhu sebesar 250°C, 300°C dan 350°C. Hasil sintesis tersebut dikarakterisasi terlebih dahulu menggunakan XRD (*X-ray Diffraction*) yang bertujuan untuk mengetahui kristanilitas dari fase kristal *anatase* pada Gambar 4.8. Hasil difraktogram menunjukkan adanya pembentukan pola difraksi fase kristal TiO₂ *anatase* dari ketiga variasi yaitu pada sampel TNT-N 250, TNT-N 300, dan TNT-N 350. Pola difraksi fase kristal *anatase* yang terbentuk tidak lengkap dan tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan dari ketiga variasi, namun intensitas yang dihasilkan dari masing-masing variasi berbeda-beda.



Gambar 4.8 Difraktogram sampel TNT-N 250, TNT-N 300, dan TNT-N 350

Sampel TNT-N 250 memiliki pola difraksi kristal *anatase* yaitu $24,603^\circ$ dan $48,153^\circ$ dengan intensitas sebesar 40,44 dan 48,08 *Counts* (Lampiran 4.8 g). Sampel TNT-N 300 memiliki pola difraksi kristal *anatase* yaitu $24,703^\circ$ dan $48,241^\circ$ dengan intensitas sebesar 62,06 dan 56,21 *Counts* (Lampiran 4.8 f). Sampel TNT-N 350 memiliki pola difraksi kristal *anatase* yaitu $24,944^\circ$ dan $48,439^\circ$ dengan intensitas sebesar 65,96 dan 70,68 *Counts* (Lampiran 4.8 h). Nilai intensitas ini digunakan untuk menentukan kristanilitas yang dihasilkan, karena nilai intensitas berbanding lurus dengan kristanilitas (Polroniczak & Walkowiak, 2005). Berdasarkan hasil tersebut menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi maka kristalinitas yang dihasilkan juga semakin tinggi. Menurut Lee et al. (2005), suhu kalsinasi yang semakin tinggi dapat menyebabkan difusi atom menjadi lebih cepat dan merata sehingga meningkatkan kristalinitasnya.

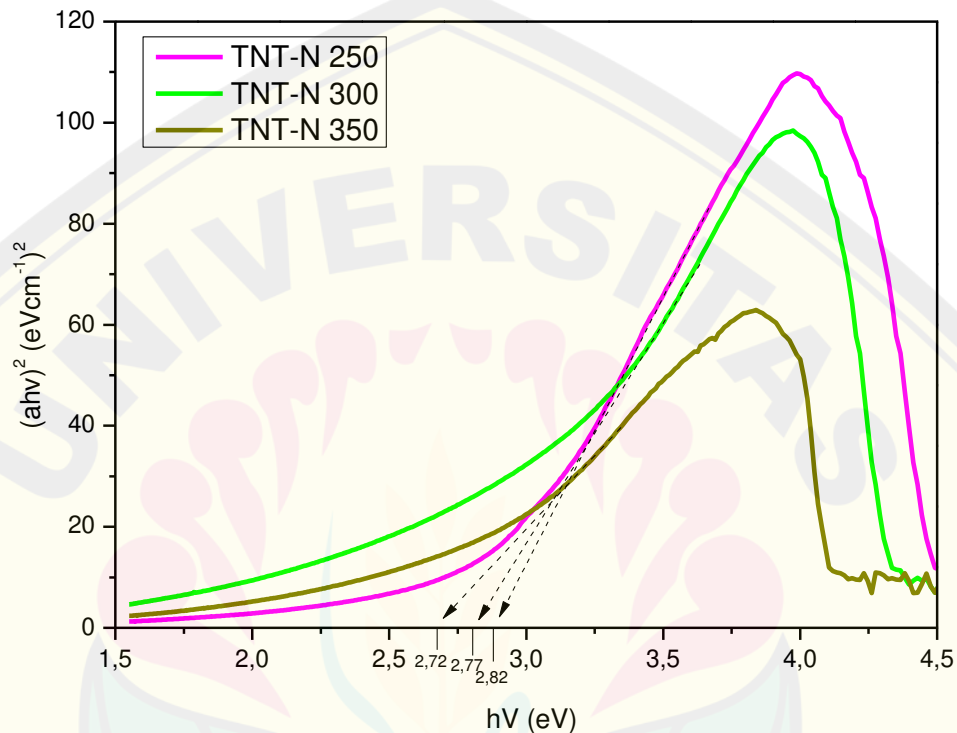
Identifikasi luas permukaan TiO_2 *nanotube* terdoping N dengan variasi kalsinasi dilakukan menggunakan analisis BET. Hasil luas permukaan yang diperoleh dari sampel TNT-N 250, TNT-N 300, TNT-N 350 ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Luas Permukaan TiO_2 *Nanotube* terdoping N Variasi Kalsinasi

Sampel	Luas Permukaan TNT-N (m^2/g)
TNT-N 250	156,52
TNT-N 300	199,95
TNT-N 350	233,80

Hasil pada Tabel 4.3 menunjukkan terjadinya peningkatan luas permukaan seiring dengan meningkatnya suhu kalsinasi. Peristiwa tersebut dikarenakan terjadinya proses dekomposisi urea yang menyebabkan semakin banyak pori-pori terbentuk selama proses kalsinasi yang menyebabkan luas permukaan meningkat seiring dengan meningkatnya suhu kalsinasi pada rentang tertentu (Ding et al., 2018). Menurut Hu et al. (2011) sintesis TiO_2 *nanotube* terdoping N pada suhu kalsinasi 300°C memiliki luas permukaan yang tinggi sedangkan pada suhu 400°C ke atas terjadinya penurunan luas permukaan yang disebabkan karena terjadinya aglomerasi dan hancurnya morfologi nanotubular.

TiO₂ nanotube terdoping N dengan variasi suhu kalsinasi juga dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. Karakterisasi tersebut bertujuan untuk mengetahui nilai absorbansi. Data absorbansi yang diperoleh dapat digunakan untuk menentukan nilai energi *band gap* menggunakan persamaan *Tauc Plot* hingga diperoleh kurva seperti Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Kurva *Band Gap* Sampel TNT-N 250, TNT-N 300, dan TNT-N 350

Nilai energi *band gap* dari TiO₂ nanotube terdoping N didapat dari kurva linier yang dihasilkan oleh grafik antara $h\nu$ dengan $(\alpha h\nu)^2$ (Lampiran 4.6). Hasil penentuan nilai energi *band gap* ditunjukkan pada Tabel 4.4. Hasil pada Tabel 4.4 menunjukkan nilai energi *band gap* TiO₂ nanotube terdoping N dengan variasi kalsinasi mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya suhu kalsinasi. Penurunan nilai energi *band gap* tersebut dikarenakan suhu kalsinasi yang semakin tinggi menyebabkan distribusi ion – ion dopan yang bermigrasi ke kisi kristal TiO₂ juga semakin tinggi dan juga terjadinya proses penataan ulang dari struktur tersebut sehingga energi *band gap* yang dihasilkan semakin kecil (Rilda et al., 2010).

Tabel 4.4 Nilai *Band Gap* TiO₂ *Nanotube* terdoping N Variasi Kalsinasi

Sampel	Band gap (E _g)
TNT-N 250	2,82 eV
TNT-N 300	2,77 eV
TNT-N 350	2,72 eV

Berdasarkan penelitian Rosanti et al. (2020) semakin tinggi suhu kalsinasi pada rentang 300 - 500°C dapat menyebabkan nilai energi *band gap* yang dihasilkan semakin kecil namun pada suhu di atas 600°C terjadi peningkatan kembali energi *band gap* yang dihasilkan karena adanya aglomerasi seiring dengan tingginya suhu kalsinasi. Menurut Hu et al. (2011), Sintesis TiO₂ *nanotube* terdoping N pada suhu kalsinasi 300°C didapatkan konsentrasi nitrogen sebesar 2,69% sedangkan pada suhu 400°C mengalami penurunan menjadi sebesar 2,46%. Hal ini menunjukkan berkurangnya konsentrasi nitrogen pada sampel TiO₂ *nanotube* terdoping N terjadi pada suhu kalsinasi 400°C. Berdasarkan penelitian tersebut, sampel TNT-N 350 menunjukkan tidak terjadinya penguraian nitrogen pada sampel TiO₂ *nanotube* terdoping N sesuai dengan nilai energi *bandgap* yang dihasilkan semakin kecil.

TiO₂ *nanotube* terdoping N merupakan material fotokatalisis yang dapat aktif pada sinar tampak (*visible*) dengan aktivitas fotokatalitik yang tinggi (Hu et al., 2011). TiO₂ *nanotube* terdoping N yang disintesis menggunakan metode *cohydrothermal* dengan variasi kalsinasi memiliki beberapa pengaruh terhadap nilai *band gap*, kristalinitas, dan luas permukaannya. Sampel TNT-350 memiliki energi energi *band gap* yang paling kecil yaitu 2.72 eV dengan kristalinitas fase kristal *anatase* yang cukup tinggi dari variasi lainnya. Sampel TNT-N 350 juga memiliki luas permukaan yang paling besar yaitu 233.801 m²/g. Menurut Hu et al. (2011), semakin tinggi luas permukaan pada material fotokatalis maka semakin tinggi aktivitas fotokatalitiknya.

BAB 5. PENUTUP

5.1 Kesimpulan

1. TiO_2 nanopartikel (TNP) hasil sintesis hidrotermal tahap pertama memiliki morfologi berbentuk serabut-serabut pendek dengan distribusi ukuran partikel 20-40 nm. Hasil Identifikasi XRD menunjukkan bahwa sampel TNP memiliki kandungan senyawa natrium titanat ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) yang ditunjukkan pada pola difraksi 9.859° dan 28.538° , dan hidrogen titanat pada 24.401° . Pembentukan fase kristal TiO_2 anatase hanya teridentifikasi pada pola difraksi 48.338° .
2. TiO_2 *nanotube* terdopan N dengan variasi rasio mol urea/ TiO_2 pada sampel TNT-N 0.6, TNT-N 1.6, dan TNT-N 2.6 memiliki pola difraksi kristal anatase yang tidak lengkap dibandingkan dengan sampel TNT-Non Urea. Semakin besar rasio mol urea/ TiO_2 menyebabkan nilai energi *band gap* yang dihasilkan semakin kecil.
3. TiO_2 *nanotube* terdopan N dengan variasi kalsinasi pada sampel TNT-N 250, TNT-N 300, dan TNT-N 350 memiliki pola difraksi kristal anatase yang tidak lengkap dengan intensitas yang berbeda-beda. Semakin tinggi suhu kalsinasi menyebabkan kristalinitas yang dihasilkan semakin tinggi juga. Semakin tinggi suhu kalsinasi menyebabkan luas permukaan yang dihasilkan semakin besar yaitu berurutan sebesar $156,52 \text{ m}^2/\text{g}$, $199,95 \text{ m}^2/\text{g}$, dan $233,80 \text{ m}^2/\text{g}$. Peningkatan suhu kalsinasi juga menyebabkan energi *band gap* yang dihasilkan semakin menurun yaitu berurutan sebesar $2,82 \text{ eV}$, $2,77 \text{ eV}$, dan $2,72 \text{ eV}$.

5.2 Saran

Saran yang dapat diberikan pada penelitian ini adalah perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai penambahan dopan N pada TiO_2 *nanotube* menggunakan metode lain seperti sol-gel, dan kopresipitasi. Penelitian lebih lanjut mengenai uji aktivitas fotokatalitik terhadap polutan organik seperti diazinon maupun zat warna juga perlu dikembangkan.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M., dan Khairurrijal, K. 2009. Review: Karakterisasi Nanomaterial. *J. Nano Saintek*. 2(1): 1–9.
- Adachi, M., Murata, Y., Takao, J., Jiu, J., & Sakamoto, M. 2004. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with a Titania Thin Film Composed of a Network Structure of Single-Crystal-like TiO₂ Nanowires. *Institute of Advanced Energy*. 126(12): 14943–14949.
- Ahda, S., dan Mardiyanto. 2008. Karakterisasi Lapis Tipis Silikon Amorf Terhidrogenasi Untuk Menentukan Energi Celah Pita Optik. *Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir(PTBIN)*. 1(8): 1411-2213.
- Aiguo, W., dan Ren, W. 2020. TiO₂ Nanoparticles Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 1(9):12-15.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293(5528): 269–271.
- Azami, M. S., Nawawi, W. I., Ali, H. Jawad., Ishak, M. A. M., dan K. Ismail. 2017. N-Doped TiO₂ Synthesised Via Microwave Induced Photocatalytic On RR4 Dye Removal Under LED Light Irradiation. *Sains Malaysiana*. 46(8): 1309-1316.
- Bahnemann, D. 2004. Photocatalytic Water Treatment: Solar Energy Applications. *Solar Energy*. 77(5): 445–459.
- Brady, N. C. 1990. The Nature and Propertie of Soil 10th-ed. *Macmillan Publ.Co.* New York. 315-338.
- Brown, G. N., Birks, J. W., dan Koval, C. A. 1992. Development and Characterization of a Titanium Dioxide-Based Semiconductor Photoelectrochemical Detector. *Analytical Chemistry*. 64(4): 427–434.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., dan Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60(2): 309–319.
- Buzea, C., Pacheco, I. I., & Robbie, K. 2007. Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity. *Biointerphases*. 2(4): MR17–MR71.
- Byrappa, dan Yoshimura, M. 2001. Handbook of Hydrothermal Technology a

Technology for Crystal Growth and Materials Processing. *Noyes Publications* 1(7):20-27.

Chen, dan C. Burda. 2008. The Electronic Origin of The Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society*. 130(15): 5018–5019.

Chen, D., Zhu, Q., Zhou, F., Deng, X., dan Li, F. 2012. Synthesis and Photocatalytic Performances of The TiO₂ Pillared Montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*. 23(6), 186–193.

Dambournet, D., Belharouak, I., dan Amine, K. 2010. Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. *Chemistry of Materials*. 22(3): 1173–1179.

Day, I., dan Underwood, A. 2002. *Analisis Kimia Kuantitatif* (6th ed.). Erlangga.

Di Valentin, C., G. Pacchioni., A. Selloni., S. Livraghi., dan E. Giamello. 2005. Characterization of Paramagnetic Species in N-doped TiO₂ Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*. 109(1): 11414-11419.

Ding, Y., Zhao, C., L. Yunlin., M. Zeng, dan L. Xuelin. 2018. Effect of Calcination Temperature on The Structure and Catalytic Performance of The CU-MCM-41 Catalysts for The Synthesis of Dimethyl Carbonate. *Quim Nova*. 41(10): 1156-1161.

Diwald, O., Thompson, T. L., Zubkov, T., Goralski, E. G., Walck, S. D., dan Yates, J. T. 2004. Photochemical Activity of Nitrogen-doped Rutile TiO₂(110) in Visible Light. *Journal of Physical Chemistry B*. 108(19): 6004–6008.

Dolat, D., Ohtani, B., Mozia, S., Moszyński, D., Guskos, N., Lendzion-Bieluń, Z., dan Morawski, A. W. 2014. Preparation, Characterization and Charge Transfer Studies of Nickel - Modified and Nickel, Nitrogen Co-modified Rutile Titanium Dioxide for Photocatalytic Application. *Chemical Engineering Journal*. 239: 149–157.

Feng, H., Zhang, M. H., dan Yu, L. E. 2012. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of Metal-Ions Doped TiO₂. *Applied Catalysis A: General*. 41(3): 238–244.

Fessenden, R. J. dan Fessenden, J. S. 1982. *Kimia Organik Jilid 1 Edisi Ketiga*. Jakarta: Erlangga.

Filipponi, S., L., dan Duncan. 2012. Nanotechnologies: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities. *European Commission*. 20-25(1): EUR

24957.

Firdaus, L. H., Wicaksono, A. R., dan Widayat. 2013. Pembuatan Katalis H-Zeolit dengan Impregnasi KI/KIO₃ dan Uji Kinerja Katalis untuk Produksi Biodiesel. *Jurnal Teknologi Kimia Dan Industri*. 2(2): 148–154.

Fujishima, A., Hashimoto, K., dan Irie, H. 2005. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. 44(12): 8269–8285

Gedde. 1995. *Polymer Physics* (1st ed.). London: Chapman & Hall.

Greenwood, N., dan Earnshaw, A. 1997. *Chemistry of the Heaviest Elements*. London: Radiochimica Acta.

Gunlazuardi, J., dan Tjahjanto, R. T. 2001. Preparasi Lapisan Tipis TiO₂ sebagai Fotokatalis : Keterkaitan antara Ketebalan Preparasi Lapisan Tipis TiO₂ sebagai Fotokatalis. *Makara, Jurnal Penelitian Universitas Indonesia*, 5(1): 81–90.

Hendayana, S. 1994. *Kimia Analitik Instrumen*. Semarang: IKIP Semarang Press.

Hu, C. C., Hsu, T. C., dan Kao, L. H. 2011. One-step Cohydrothermal Synthesis of Nitrogen-doped Titanium Oxide Nanotubes with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *International Journal of Photoenergy*. 1(2): 9–11.

Hu, C. C., Hsu, T. C., dan Lu, S. Y. 2013. Effect of Nitrogen Doping on The Microstructure and Visible Light Photocatalysis of Titanate Nanotubes By a Facile Cohydrothermal Synthesis Via Urea Treatment. *Applied Surface Science*. 280(1): 171–178.

Huang, Donggen., S. Liao, S. Quan., dan L. Liu. 2008. Synthesis and Characterization of Visible Light Responsive N-TiO₂ Mixed Crystal By A Modified Hydrothermal Process. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 354(1): 3965-3972.

Irie, H., Watanabe, Y., dan Hashimoto, K. 2003. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO₂-xNx Powders. *Journal of Physical Chemistry B*. 107(23): 5483–5486.

Jenkins, D., Gupta, N., Mitra, A., dan Jason, S. 1998. A Meta-Analytic Review Of Empirical Research. *Journal of Social Sciences*. 1(2): 72–76.

Karim, S., Pardoyo, dan Subagiyo, A. 2016. Sintesis dan Karakterisasi TiO₂ Terdoping Nitrogen (N-Doped TiO₂) dengan Metode Sol-Gel. *Jurnal Kimia Sains Dan Aplikasi*. 19(2): 63–67.

- Kasuga, T. 2006. Formation of Titanium Oxide Nanotubes Using Chemical Treatments and Their Characteristic Properties. *Thin Solid Films*, 496(1), 141–145.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., dan Niihara, K. 1998. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*. 14(12): 3160–3163.
- Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R., dan Yang, P. 2005. Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *Nature Materials*. 4(6): 455–459.
- Lee, H. S., Woo, C. S. Youn, B. K., Kim, S. Y. Oh, Y. E. Sung, dan Lee, H. I. 2005. Bandgap Modulation of TiO₂ and its Effect on The Activity in Photocatalytic Oxidation of 2-Isopropyl-6-Methyl-4-Pyrimidinol. *Topic in Catalysis*. 35: 3–4.
- Leng. 2008. *X-ray diffraction methods*. United State of America: Jhon Wiley & Sons, Ltd.
- Lestari, M. 2012. Sintesis Dan Karakterisasi Nanokatalis CuO/TiO₂ Yang Diaplikasikan Pada Proses Degradasi Limbah Fenol Tugas. *Skripsi*. Semarang: Universitas Negeri Semarang.
- Licciulli, A. 2002. Self-Cleaning Glass. *Corso Di Laurea*. 1(2): 1–29.
- Lin, Y. H., Weng, C. H., Srivastav, A. L., Lin, Y. T., dan Tzeng, J. H. 2015. Facile Synthesis and Characterization of N-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Visible-Light Activity for Photo-Oxidation of Ethylene. *Journal of Nanomaterials*, 15(1): 807-394.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., dan Yates, J. T. 1995. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*. 95(3):735–758.
- Liu, G., Wang, L., Yang, H. G., Cheng, H. M., dan Lu, G. Q. 2009. Titania-Based Photocatalysts - Crystal Growth, Doping and Heterostructuring. *Journal of Materials Chemistry*. 20(5): 831–843.
- Maghfirah, A. 2014. Sintesis TiO₂ Nanotube Sebagai Pendegradasi Senyawa Diazinon. *Skripsi*. Jember: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.
- Morgan, D. L. 2010. *Alkaline Hydrothermal Treatment of Titanate*. Australia: Queensland University of Techology.
- Morgan, Liu, H. W., Frost, R. L., dan Waclawik, E. R. 2010. Implications of

- Precursor Chemistry On The Alkaline Hydrothermal Synthesis of Titania/Titanate Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry C*. 114(1): 101–110.
- Mulia, D. 2009. Sintesis Dan Karakterisasi Fotokatalis N-TiO₂ Berbentuk Nanotube Untuk Tujuan Produksi Hidrogen Dari Air. Skripsi. Jakarta: Universitas Indonesia.
- Muneer, B.-A. M., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriff, M. S., dan Sopian, K. 2012. Synthesis and Catalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles For Photochemical Oxidation of Concentrated Chlorophenols Under Direct Solar Radiation. *International Journal of Electrochemical Science*. 7(6): 4871–4888.
- Nakamura, R., Tanaka, T., dan Nakato, Y. 2004. Mechanism For Visible Light Responses In Anodic Photocurrents At N-Doped TiO₂ Film Electrodes. *Journal of Physical Chemistry B*. 108(30): 10617–10620.
- Nelson. 2010. X-Ray Crystallography. *Mineralogi*. 21(10): 1–6.
- Ningsih, S. K. W. 2016. *Sintesis Anorganik*. Padang: UNP Press
- Oda, Silvia, P., S. Wardhani., dan Darjito. 2015. Studi Pengaruh Penambahan H₂O₂ terhadap degradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis TiO₂-N. *Kimia Student Journal*. 1 (1): 661-667.
- Ou, H. H., dan Lo, S. L. 2007. Review of Titania Nanotubes Synthesized Via The Hydrothermal Treatment: Fabrication, Modification, and Application. *Separation and Purification Technology*. 58(1): 179–191.
- Patsoura, A., Kondarides, D. I., dan Verykios, X. E. 2006. Enhancement of Photoinduced Hydrogen Production From Irradiated Pt/TiO₂ Suspensions With Simultaneous Degradation of Azo-Dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 64(3–4): 171–179.
- Peng, Feng., L. Cai., H. Yu., H. Wang., dan J. Yang. 2008. Synthesis and Characterization of Substitutional and Interstitial Nitrogen Doped Titanium Dioxides With Visible Light Photocatalytic Activity. *Journal of Solid State Chemistry*. 181: 130-136.
- Polrolniczak, P., dan M. Walkowiak. 2015. Titanium Dioxide High Aspect Ratio Nanoparticle Hydrothermal Synthesis Optimization. *Open Chemistry*. 13(1): 75-81.
- Poudel, B., Wang, W. Z., Dames, C., Huang, J. Y., Kunwar, S., Wang, D. Z., Banerjee, D., Chen, G., dan Ren, Z. F. 2005. Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires. *Nanotechnology*. 16(9):

1935–1940.

Rane, K. S., Mhalsiker, R., Yin, S., Sato, T., Cho, K., Dunbar, E., dan Biswas, P. 2006. Visible Light-sensitive Yellow $\text{TiO}_2\text{-xNx}$ and Fe-N Co-doped $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2\text{-xNx}$ Anatase Photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*. 179(10): 3033–3044.

Rasyida, Kun., B. Kuswandi., dan N. Kristiningrum. 2014. Deteksi Kemurnian Air Zamzam Menggunakan Metode Spektrofotometri *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dan Kemometrik. *e-Jurnal Pustaka Kesehatan*. 2 (2):34-35.

Ray, S. S., dan R. Salehiyan. 2020. *Nanostructured Immiscible Polymer Blends*. South Africa: University Johannesburg.

Razali, M. H., Ahmad-Fauzi, M. N., Mohamed, A. R., dan Sreekantan, S. 2013. Physicalproperties Study of TiO_2 Nanoparticle Synthesis Via Hydrothermal Method Using TiO_2 Microparticles As Precursor. *Advanced Materials Research*. 772(09): 365–370.

Razali, M. H., A. F. Mohd Noor, A. R. Mohamed, dan S. Sreekantan. 2012. Morphological and Structural Studies of Titanate and Titania Nanostructured Materials Obtained After Heat Treatments of Hydrothermally Produced Layered Titanate. *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*. 1(4): 314–318.

Rilda, Y., Arief, S., Dharma, A., dan Alif, A. 2010. Efek Doping Ni (II) pada Aktivitas Fotokatalitik Dari TiO_2 untuk Inhibisi Bakteri Patogenik. *Markara Sains*. 14(1): 7-14.

Rilda, Y., Arief, S., Dharma, A., dan Alif, A. 2012. Modifikasi dan Karakterisasi Titania (M- TiO_2) Dengan Doping Ion Logam Transisi Feni dan Cuni. *Jurnal Natur Indonesia*. 12(2): 178.

Riyani, K., Setyaningtyas, T., dan Dwiasih, D. W. 2012. Pengolahan Limbah Cair Batik menggunakan Fotokatalis TiO_2 -Dopan-N dengan Bantuan Sinar Matahari. *Jurnal Kimia VALENSI*. 2(5): 581-587.

Rosanti, A. D., Wardani, A. R. K., dan Anggraeni, H. A. 2020. Pengaruh Suhu Kalsinasi Terhadap Karakteristik Dan Aktivitas Fotokatalis N/ TiO_2 Pada Penjernihan Limbah Batik Tenun. *Indonesian E-Journal of Applied Chemistry*. 8(1): 26–33.

Sato, S., Nakamura, R., dan Abe, S. 2005. Visible-light sensitization of TiO_2 photocatalysts by wet-method N doping. *Applied Catalysis A: General*, 284(1–2): 131–137.

Sekino, T. 2016. Solution Processing of Low-Dimensional Nanostructured

- Titanium Dioxide: Titania Nanotubes. *Green and Sustainable Manufacturing of Advanced Materials*. 1(1): 475–496.
- Setyani, A., dan Wibowo, E. A. P. 2017. Fabrikasi Nanotubes Titanium Dioksida (TiO₂) Menggunakan Metode Hidrotermal. *Jurnal Kimia VALENSI*. 3(1): 20–26.
- Silverstain, R. M., Webster, F. X., dan Kiemle, D. J. 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds, Seventh Edition*. United States of America: Jhon Wiley & Sons, Ltd.
- Stuart, B. 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. United States of America: Jhon Wiley & Sons, Ltd.
- Sujarwata. 2014. *Karakterisasi Film Tipis Teori, Penerapan dan Analisis Hasil Deposisi Film Tipis* (1st ed.). Deepublish.
- Tang, Y. C., Huang, X. H., Yu, H. Q., dan Tang, L. H. 2011. Nitrogen-doped TiO₂ Photocatalyst Prepared by Mechanochemical Method: Doping Mechanisms and Visible Photoactivity of Pollutant Degradation. *International Journal of Photoenergy*, 1.
- Torres, G., Lindgren, T., Lu, J., Granqvist, C.-G., dan Lindquist, S.-E. 2004. Photoelectrochemical Study of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide for Water Oxidation. *ChemInform*. 35(30): 5995–6003.
- Valencia, S., Marín, J. M., dan Restrepo, G. 2010. Study Of The Bandgap Of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using The Sol-Gel Method and A Hydrothermal Treatment. *Open Materials Science Journal*. 4(1): 9–14.
- Wang, Li, S., Yan, W., Tse, S. D., dan Yao, Q. 2011. Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Premixed Stagnation Swirl Flames. *Proceedings of the Combustion Institute*. 33(2): 1925–1932.
- Wang, X., Li, Z., Shi, J., dan Yu, Y. 2014. *One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials : Nanowires*. Madison: University of Wisconsin.
- Xia, B. Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F., dan Yan, H. 2003. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials*. 13(5): 353–389.
- Zhang, S., Peng, L. M., Chen, Q., Du, G. H., Dawson, G., dan Zhou, W. Z. 2003. Formation Mechanism of H₂Ti₃O₇ Nanotubes. *Physcal Review Letters*. 91(25): 2-5.

LAMPIRAN

**Lampiran 3.1 Perhitungan Rasio Mol TiO₂/NaOH pada sintesis TiO₂
Nanopartikel (Hidrotermal Pertama)**

Rasio mol TiO₂/NaOH 0,025

Keterisian 95%

Diketahui: M NaOH = 10 M

V NaOH = 95 mL

Mr NaOH = 40 g/mol

Mr TiO₂ = 79,8 g/mol

$$M = \frac{\text{mol NaOH}}{V \text{ larutan}}$$

$$10 = \frac{\text{mol NaOH}}{0,095}$$

mol NaOH = 0,95 mol

$$\text{Rasio mol} = \frac{\text{mol TiO}_2}{\text{mol NaOH}}$$

$$0,025 = \frac{\text{mol TiO}_2}{0,95 \text{ mol}}$$

mol TiO₂ = 0,02375 mol

massa TiO₂ = mol TiO₂ x Mr TiO₂

massa TiO₂ = 0,02375 mol x 79,8 gram/mol

massa TiO₂ = 1,895 gram

massa TiO₂ = 1,89 gram

Lampiran 3.2 Perhitungan Rasio Mol Urea/TiO₂ untuk Variasi Rasio Mol Urea/TiO₂ pada sintesis TiO₂ Nanotube Terdopan N (Kohidrotermal kedua)

Rasio mol TiO₂/NaOH 0,038

Keterisian 90%

Diketahui: M NaOH = 10 M

V NaOH = 90 mL

Mr NaOH = 40 g/mol

Mr TiO₂ = 79,8 g/mol

$$M = \frac{\text{mol NaOH}}{V \text{ larutan}}$$

$$10 = \frac{\text{mol NaOH}}{0,09 \text{ mol}}$$

massa NaOH = 0,9 mol

$$\text{Rasio mol} = \frac{\text{mol TiO}_2}{\text{mol NaOH}}$$

$$0,038 = \frac{\text{mol TiO}_2}{0,9 \text{ mol}}$$

mol TiO₂ = 0,034 mol

massa TiO₂ = mol TiO₂ x Mr TiO₂

massa TiO₂ = 0,034 mol x 79,8 gram/mol

massa TiO₂ = 2,713 gram

massa TiO₂ = 2,71 gram

a. Sampel TNT-N 0,6

$$\text{Rasio mol} = \frac{\text{mol Urea}}{\text{mol TiO}_2}$$

$$0,6 = \frac{\text{mol Urea}}{0,034 \text{ mol}}$$

$$\text{mol Urea} = 0,02 \text{ mol}$$

$$\text{massa Urea} = \text{mol Urea} \times \text{Mr Urea}$$

$$\text{massa Urea} = 0,02 \text{ mol} \times 60 \text{ gram/mol}$$

$$\text{massa Urea} = 1,2 \text{ gram}$$

$$\text{Volume TiO}_2 = \frac{m}{p} = \frac{2,71 \text{ gram}}{4,23 \text{ gram/mL}} = 0,64 \text{ mL}$$

$$\text{Volume NaOH} = 90 \text{ mL}$$

$$\text{Volume Urea} = \frac{m}{p} = \frac{1,2 \text{ gram}}{1,32 \text{ gram/mL}} = 0,90 \text{ mL}$$

$$\text{Volume total (Keterisian total)} = 0,64 + 90 + 0,90 = 91,54 \text{ mL}$$

b. Sampel TNT-N 1,6

$$\text{Rasio mol} = \frac{\text{mol Urea}}{\text{mol TiO}_2}$$

$$1,6 = \frac{\text{mol Urea}}{0,034}$$

$$\text{mol Urea} = 0,054 \text{ mol}$$

$$\text{massa Urea} = \text{mol Urea} \times \text{Mr Urea}$$

$$\text{massa Urea} = 0,054 \text{ mol} \times 60 \text{ gram/mol}$$

$$\text{massa Urea} = 3,24 \text{ gram}$$

$$\text{Volume TiO}_2 = \frac{m}{p} = \frac{2,71 \text{ gram}}{4,23 \text{ gram/mL}} = 0,64 \text{ mL}$$

$$\text{Volume NaOH} = 90 \text{ mL}$$

$$\text{Volume Urea} = \frac{m}{p} = \frac{3,24 \text{ gram}}{1,32 \text{ gram/mL}} = 2,45 \text{ mL}$$

$$\text{Volume total (Keterisian total)} = 0,64 + 90 + 2,45 = 93,09 \text{ mL}$$

c. Sampel TNT-N 2,6

$$\text{Rasio mol} = \frac{\text{mol Urea}}{\text{mol TiO}_2}$$

$$2,6 = \frac{\text{mol Urea}}{0,034}$$

$$\text{mol Urea} = 0,088 \text{ mol}$$

$$\text{massa Urea} = \text{mol Urea} \times \text{Mr Urea}$$

$$\text{massa Urea} = 0,088 \text{ mol} \times 60 \text{ gram/mol}$$

$$\text{massa Urea} = 5,28 \text{ gram}$$

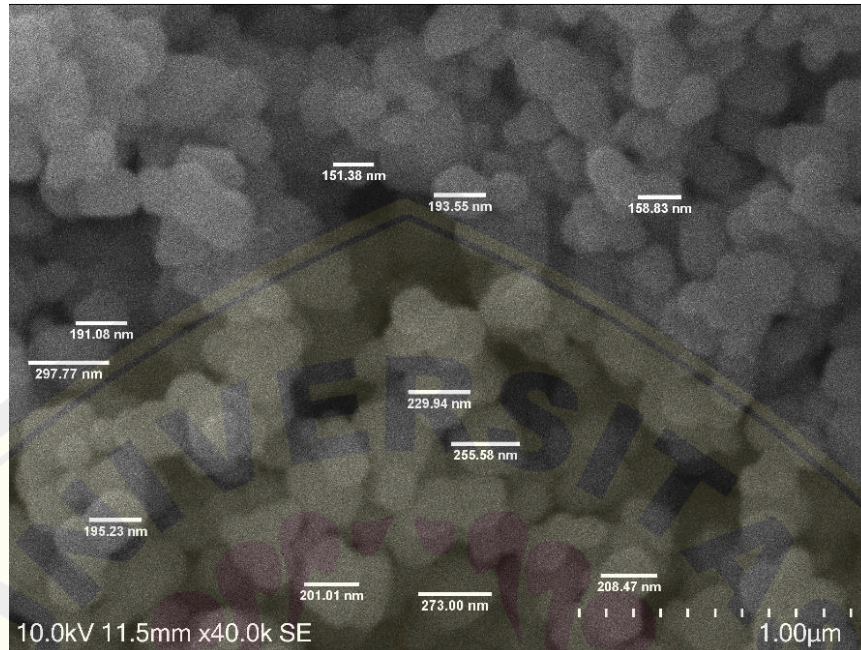
$$\text{Volume TiO}_2 = \frac{m}{p} = \frac{2,71 \text{ gram}}{4,23 \text{ gram/mL}} = 0,64 \text{ mL}$$

$$\text{Volume NaOH} = 90 \text{ mL}$$

$$\text{Volume Urea} = \frac{m}{p} = \frac{5,28 \text{ gram}}{1,32 \text{ gram/mL}} = 4 \text{ mL}$$

$$\text{Volume total (Keterisian total)} = 0,64 + 90 + 4 = 94,64 \text{ mL}$$

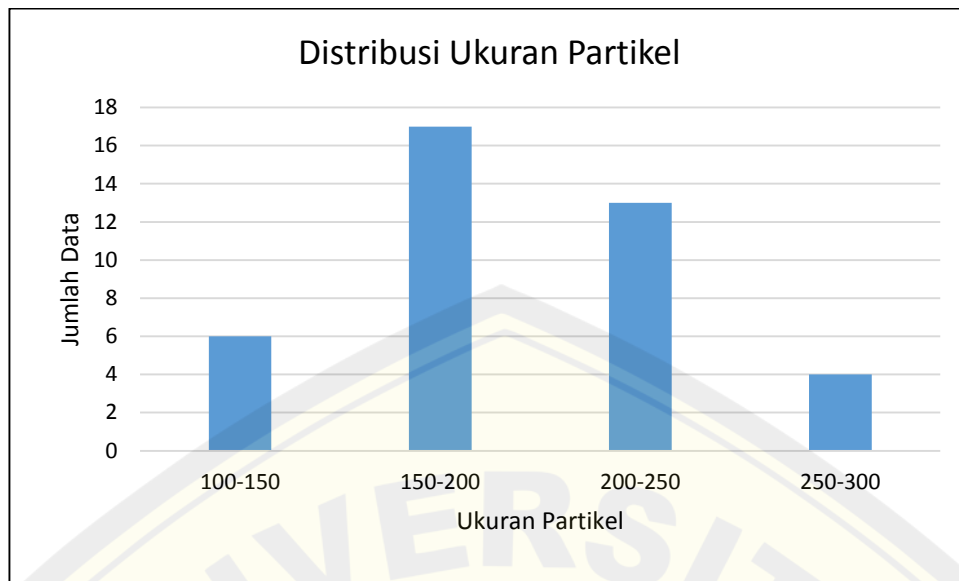
**Lampiran 4.1 Mikrograf SEM dan Pengukuran Ukuran Partikel Prekursor
TiO₂ Micropowder Menggunakan Software Image J**



Gambar 4.1 (a) Mikrograf SEM TiO₂ Micropowder Perbesaran 40.000x

Tabel 4.1 Rata-rata ukuran partikel TiO₂ micropowder

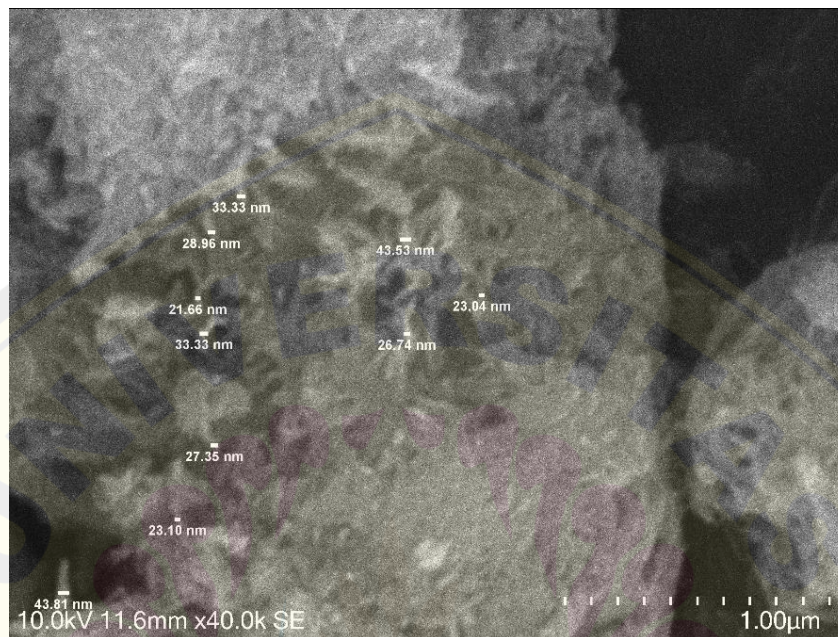
No.	Ukuran Partikel (nm)	No.	Ukuran partikel (nm)
1	193.564	21	178.668
2	243.189	22	148.883
3	163.791	23	165.434
4	156.642	24	158.828
5	255.583	25	166.420
6	240.695	26	161.309
7	193.548	27	143.921
8	230.783	28	126.648
9	161.290	29	148.893
10	238.213	30	208.470
11	201.008	31	272.998
12	277.960	32	238.226
13	215.881	33	215.895
14	191.083	34	221.970
15	126.575	35	297.771
16	109.181	36	168.807
17	186.104	37	195.231
18	151.385	38	218.376
19	151.385	39	215.884
20	171.216	40	229.942



Distribusi Ukuran Partikel TiO₂ Mikropowder

Distribusi Ukuran partikel (nm)	Distribusi ukuran partikel tertinggi (nm)
109-297	151-195

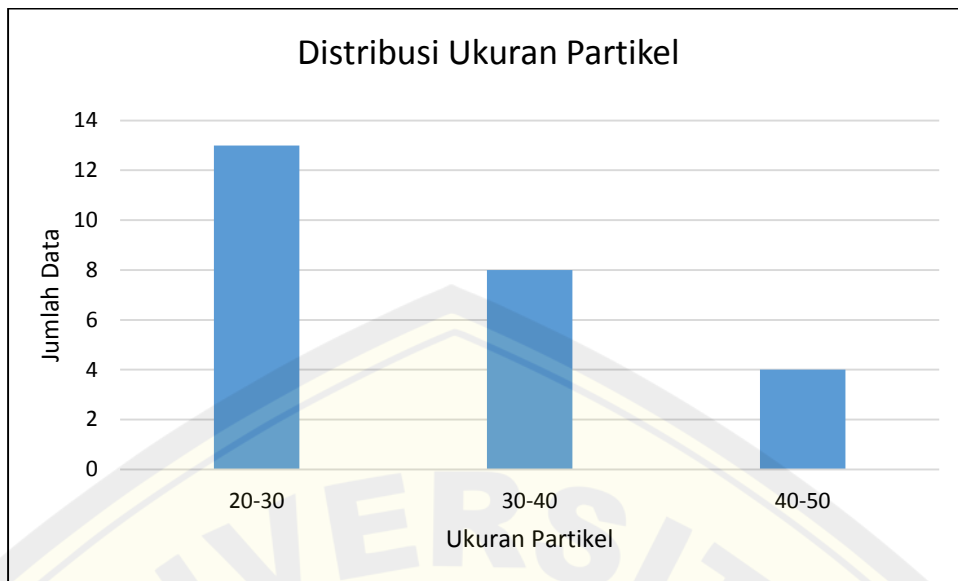
**Lampiran 4.2 Mikrograf SEM dan Pengukuran Ukuran Partikel TiO₂
Nanopartikel Menggunakan *Software Image J***



Gambar 4.1 (b) Mikrograf SEM TiO₂ Nanopartikel Perbesaran 40.000x

Tabel 4.2 Rata-rata ukuran partikel TiO₂ nanopartikel

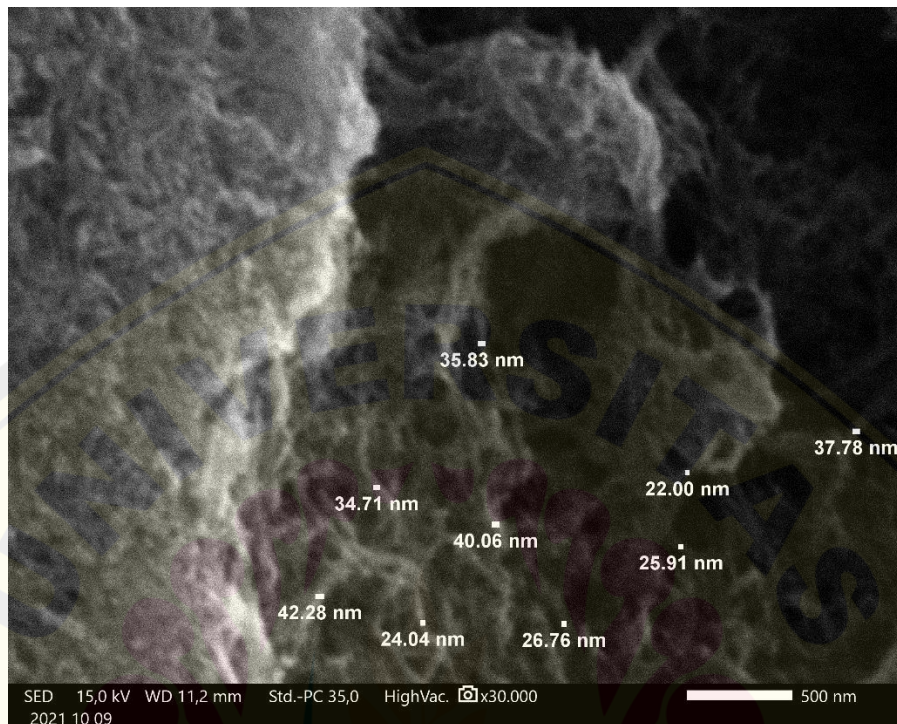
No.	Ukuran Partikel (nm)	No.	Ukuran partikel (nm)
1	21.622	14	23.039
2	27.351	15	26.740
3	23.098	16	29.897
4	29.897	17	31.553
5	31.158	18	42.434
6	23.453	19	28.143
7	32.028	20	32.028
8	28.962	21	33.333
9	28.387	22	26.996
10	43.814	23	32.028
11	30.579	24	43.530
12	42.475	25	28.143
13	30.489		



Distribusi Ukuran Partikel TiO₂ Nanopartikel

Distribusi Ukuran partikel (nm)	Distribusi ukuran partikel tertinggi (nm)
21-43	21-29

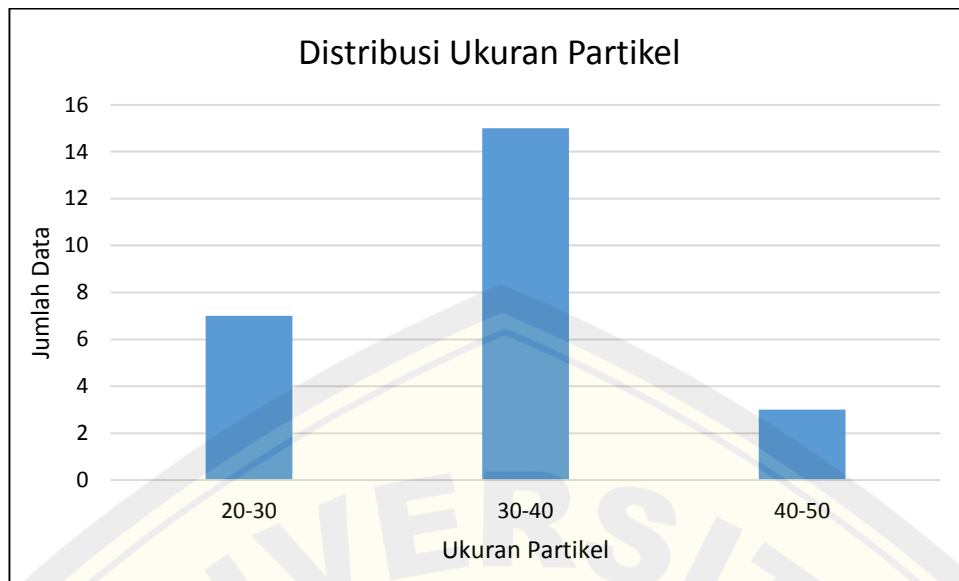
**Lampiran 4.3 Mikrograf SEM dan Pengukuran Ukuran Partikel TiO₂
Nanotube tanpa Dopan N (TNT-Non Urea) Menggunakan
Software Image J**



Gambar 4.3 (a) Mikrograf SEM TNT-Non Urea Perbesaran 30.000x

Tabel 4.3 Rata-rata ukuran partikel TNT-Non Urea

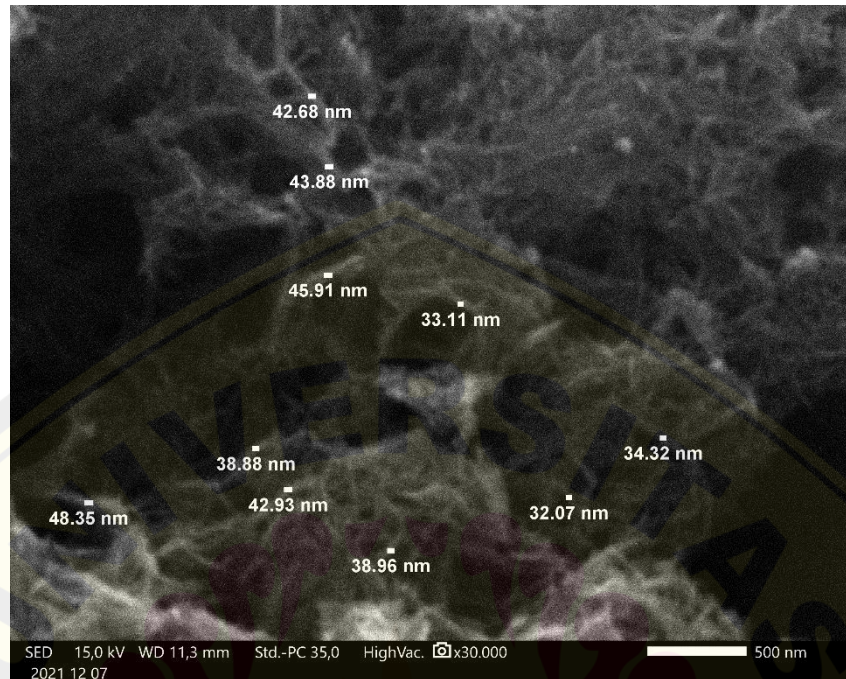
No.	Ukuran Partikel (nm)	No.	Ukuran Partikel (nm)
1	24.037	14	39.315
2	21.999	15	26.759
3	25.915	16	25.915
4	28.458	17	34.783
5	25.337	18	38.232
6	35.901	19	36.784
7	33.333	20	40.246
8	42.280	21	35.832
9	34.712	22	35.136
10	40.061	23	31.427
11	33.921	24	36.447
12	35.136	25	37.778
13	31.817		



Distribusi Ukuran Partikel TNT-Non Urea

Distribusi Ukuran partikel (nm)	Distribusi ukuran partikel tertinggi (nm)
21-42	31-39

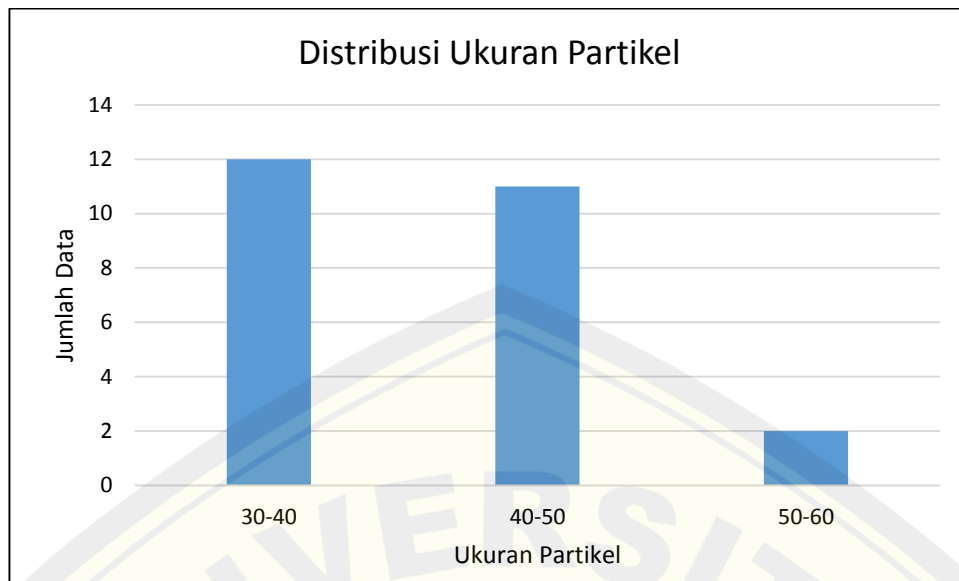
**Lampiran 4.4 Mikrograf SEM dan Pengukuran Ukuran Partikel TiO₂
Nanotube Dopan N (TNT-N) Menggunakan *Software Image J***



Gambar 4.3 (b) Mikrograf SEM TNT-N Perbesaran 30.000x

Tabel 4.4 Rata-rata ukuran partikel TiO₂ *nanotube* terdopan N

No.	Ukuran Partikel (nm)	No.	Ukuran Partikel (nm)
1	38.959	14	45.912
2	32.071	15	33.109
3	42.684	16	39.653
4	33.067	17	48.347
5	34.321	18	36.528
6	48.445	19	34.789
7	43.822	20	48.171
8	40.113	21	48.347
9	42.930	22	40.094
10	48.953	23	50.263
11	38.317	24	39.255
12	50.880	25	38.883
13	39.880		



Distribusi Ukuran Partikel TNT-N

Distribusi Ukuran partikel (nm)	Distribusi ukuran partikel tertinggi (nm)
32-50	32-39

Lampiran 4.5 Hasil Uji Luas Permukaan Menggunakan Metode BET

a. TiO_2 Micropowder

<u>Sample</u>		ID	mikro	Weight	0,106g	
Description						
<u>Analysis</u>						
Data ID	{a1b4e07a-0faf-4526-9729-9e120948ff27}				Duration	70,4833min
Operator	operator	Date	2021.03.15		Firmware	1.04
Instrument	St 1 on NOVA touch 4LX [s/n:17018063001]					
Comments						
Ambient Temp.	35,0606°C	Void Volume Mode	NOVA mode		Cell ID	12
Cell Type	9mm with rod	Thermal Delay	600sec		Po Mode	Continuous
<u>Adsorbate</u>						
Name	Nitrogen	Molecular Weight	28,013 g/mol	Cross Section Area	16,2 kJ/mol	
Non-ideality	6,58e-005 1/torr	Bath Temperature	77,35K			
<u>Degas information</u>						
Type	Vacuum Degassing					
Operator						
Description						
Data Reduction Parameters						
Thermal Transpiration	no					
<u>Adsorbate Model</u>						
Name	Nitrogen	Molecular Weight	28,0134g	Cross Section Area	16,2 kJ/molec	
Bath Temperature	77,35K					
BET Multi-point BET results						
Isotherm Branch	Adsorption					
Slope	2312,6					
Intercept	-112,692					
Correlation coeff., r	0,948466					
C constant	-19,5215					
Surface area	1.58303 m ² /g					
Table - BET Multi-point BET						
Relative Pressure	Volume Adsorbed @STP cc/g	1 / [W((P/Po) - 1)]				
0.0222485	0.755929	24,0847				
0.0469164	0.852560	46,1976				
0.0688838	0.849470	69,6812				
0.0887341	0.823142	94,6501				
0.109819	0.780819	126,4158				
0.132347	0.799188	152,7106				
0.154064	0.793350	183,6743				
0.175466	0.786453	216,5017				
0.196833	0.728865	269,0271				
0.217242	0.669926	331,4671				
0.238718	0.629619	398,4849				
0.260230	0.585256	480,9106				
0.279096	0.534416	579,6261				
0.300350	0.459850	746,9299				

b. TNT non dopan

Analysis			Report	
Operator:	quantachrome	Date:2021/10/05	Operator:	quantachrome
Sample ID:	UNEJ2	Filename:	20211005_4_UNEJ2.qps	Date:2021/10/05
Sample Desc:	TNT- non urea	Comment:	UNEJ2	
Sample weight:	0.0583 g	Sample Volume:	0.01495 cc	
Outgas Time:	3.0 hrs	Outgas Temp:	300.0 C	
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K	
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	30/30 sec (ads/des)	Equil timeout:
Analysis Time:	28.5 min	End of run:	2021/10/05 14:31:04	60/60 sec (ads/des)
Cell ID:	92			Instrument:
				Nova Station A

Multi-Point BET

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.00660e-02	43.0780	9.7891e-01	1.95968e-01	56.9612	3.4236e+00
7.37010e-02	45.5911	1.3963e+00	2.19986e-01	59.1140	3.8173e+00
9.80570e-02	48.0667	1.8302e+00	2.47378e-01	61.5459	4.2730e+00
1.23506e-01	50.3252	2.2403e+00	2.71425e-01	63.7261	4.6774e+00
1.45337e-01	52.3527	2.5989e+00	2.96456e-01	65.9806	5.1098e+00
1.73578e-01	54.9156	3.0602e+00			

BET summary

Slope =	16.828
Intercept =	1.701e-01
Correlation coefficient, r =	0.999958
C constant =	98.736
Surface Area =	207.314 m ² /g

c. TNT-N 250

Analysis			Report	
Operator:	quantachrome	Date:2021/11/16	Operator:	quantachrome
Sample ID:	UNEJ	Filename:	20211116_3_UNEJ.qps	Date:2021/11/17
Sample Desc:	TNT-N 250	Comment:	UNEJ	
Sample weight:	0.0818 g	Sample Volume:	0.02097 cc	
Outgas Time:	3.0 hrs	OutgasTemp:	300.0 C	
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	77.0 K	
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:
Analysis Time:	38.2 min	End of run:	2021/11/16 16:24:08	120/120 sec (ads/des)
Cell ID:	93			Instrument:
				Nova Station A

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Isotherm					
Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
4.62530e-02	32.3730	1.45637e-01	39.6288	2.49277e-01	46.6975
7.11210e-02	34.4194	1.75348e-01	41.6773	2.74005e-01	48.4000
9.68840e-02	36.3169	1.98518e-01	43.2732	2.99698e-01	50.1109
1.23414e-01	38.1336	2.23066e-01	44.9350		

Multi-Point BET					
Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.62530e-02	32.3730	1.1986e+00	1.98518e-01	43.2732	4.5797e+00
7.11210e-02	34.4194	1.7790e+00	2.23066e-01	44.9350	5.1123e+00
9.68840e-02	36.3169	2.3835e+00	2.49277e-01	46.6975	5.6893e+00
1.23414e-01	38.1336	2.9540e+00	2.74005e-01	48.4000	6.2392e+00
1.45637e-01	39.6288	3.4417e+00	2.99698e-01	50.1109	6.8331e+00
1.75348e-01	41.6773	4.0821e+00			

MBET summary	
Slope =	22.037
Intercept =	2.120e-01
Correlation coefficient, r =	0.999953
C constant =	104.956
Surface Area =	156.524 m²/g

d. TNT-N 300

Analysis		Date: 2021/11/16	Report	Date: 2021/11/16
Operator:	uon jogja	Filename:	Operator: quantachrome	
Sample ID:	UNEJ	Comment:	20211116_2_UNEJ.qps	
Sample Desc:	TNT-N 300	Sample Volume:	UNEJ	
Sample weight:	0.0628 g	Outgas Temp:	0.0161 cc	
Outgas Time:	3.0 hrs	Bath Temp:	300.0 C	
Analysis gas:	Nitrogen	Equil time:	77.0 K	
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	End of run:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 120/120 sec (ads/des)
Analysis Time:	38.3 min		2021/11/16 13:58:00	Instrument: Nova Station A
Cell ID:	92			

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
Molec. Wt.:	28.013	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Isotherm					
Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
5.11030e-02	41.4404	1.46257e-01	50.6028	2.46828e-01	59.3155
7.41160e-02	43.9256	1.78979e-01	53.3087	2.72993e-01	61.5645
9.73510e-02	46.1734	1.99824e-01	55.3058	2.99727e-01	63.8688
1.23638e-01	48.5647	2.24041e-01	57.3840		

Multi-Point BET					
Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.11030e-02	41.4404	1.0398e+00	1.99824e-01	55.3058	3.6128e+00
7.41160e-02	43.9256	1.4581e+00	2.24041e-01	57.3840	4.0259e+00
9.73510e-02	46.1734	1.8689e+00	2.46828e-01	59.3155	4.4200e+00
1.23638e-01	48.5647	2.3243e+00	2.72993e-01	61.5645	4.8901e+00
1.46257e-01	50.6028	2.7087e+00	2.99727e-01	63.8688	5.3619e+00
1.78979e-01	53.3087	3.2275e+00			

MBET summary	
Slope =	17.239
Intercept =	1.778e-01
Correlation coefficient, r =	0.999980
C constant =	98.062
Surface Area =	199.959 m²/g

e. TNT-N 350

Analysis		Date: 2021/11/16		Report		Date: 2021/11/16	
Operator:	upn jogja	Filename:	20211116_1_UNEJ.qps	Operator:	quantachrome		
Sample ID:	UNEJ	Comment:	UNEJ	Sample Volume:	0.01841 cc		
Sample Desc:	TNT-N 350	OutgasTemp:	300.0 C	Bath Temp:	77.0 K		
Sample weight:	0.0718 g	Equil time:	80/60 sec (ads/des)	Equil timeout:	120/120 sec (ads/des)		
Outgas Time:	3.0 hrs	End of run:	2021/11/16 13:02:48	Instrument:	Nova Station A		
Analysis gas:	Nitrogen						
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)						
Analysis Time:	40.0 min						
Cell ID:	91						

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Isotherm					
Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
6.35680e-02	49.4334	1.47430e-01	58.4532	2.45010e-01	68.6703
7.59430e-02	50.9310	1.81750e-01	62.0536	2.70644e-01	71.4009
9.88170e-02	53.4082	2.02329e-01	64.2164	3.00101e-01	74.6460
1.21325e-01	55.7481	2.25413e-01	66.5988		

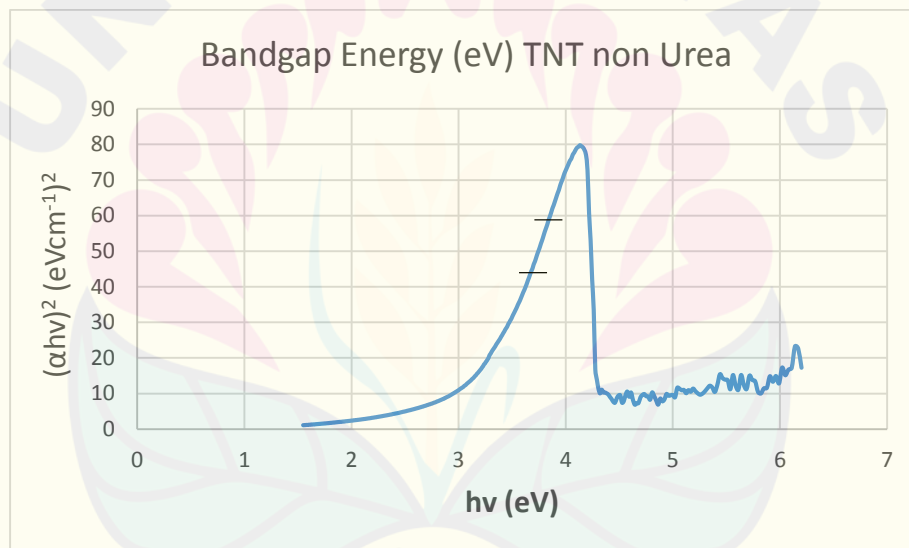
Multi-Point BET					
Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
6.35680e-02	49.4334	1.0987e+00	2.02329e-01	64.2164	3.1604e+00
7.59430e-02	50.9310	1.2911e+00	2.25413e-01	66.5988	3.4962e+00
9.88170e-02	53.4082	1.6427e+00	2.45010e-01	68.6703	3.7812e+00
1.21325e-01	55.7481	1.9817e+00	2.70644e-01	71.4009	4.1582e+00
1.47430e-01	58.4532	2.3670e+00	3.00101e-01	74.6460	4.5960e+00
1.81750e-01	62.0536	2.8640e+00			

MBET summary	
Slope =	14.713
Intercept =	1.825e-01
Correlation coefficient, r =	0.999962
C constant =	81.631
Surface Area =	233.801 m ² /g

Lampiran 4.6 Hasil Perhitungan Energi Bandgap

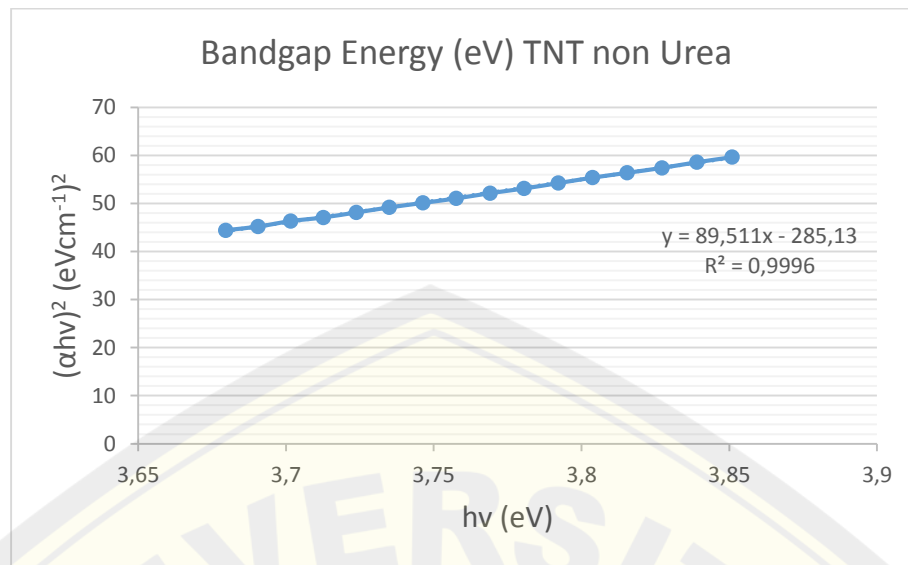
Perhitungan energy band gap (E_g) dilakukan dengan intrapolasi linier yang diawali dengan menentukan range yang linier pada grafik hubungan $(\alpha hv)^2$ dengan Energi (hv), selanjutnya data pada range tersebut dibuat intrapolasi linier untuk mendapatkan persamaan garis $y = mx - c$. Besarnya energy band gap diperoleh ketika $y = 0$, sehingga $x = \frac{c}{m}$ dan x merupakan energy band gap. Sumbu x pada grafik merupakan Energi (hv) yang diperoleh dari $\frac{1240 \text{ eV nm}}{\lambda}$, dimana λ yang digunakan pada rentang 200-800 nm. Sumbu y diperoleh dari $(\alpha hv)^2 = (2,303 \times A \times hv)^2$, dimana A merupakan nilai absorbansi masing-masing sampel pada rentang 200-800 nm.

a) TNT non Urea



Data range linear TNT-Non Urea

No.	hv	ahv ²	No.	hv	ahv ²
1	3,850932	59,66728	9	3,757576	51,06539
2	3,839009	58,61563	10	3,746224	50,12069
3	3,827162	57,43088	11	3,73494	49,18789
4	3,815385	56,40709	12	3,723724	48,13328
5	3,803681	55,39623	13	3,712575	47,09299
6	3,792049	54,25611	14	3,701493	46,32832
7	3,780488	53,13149	15	3,690476	45,18386
8	3,768997	52,16115	16	3,679525	44,44013

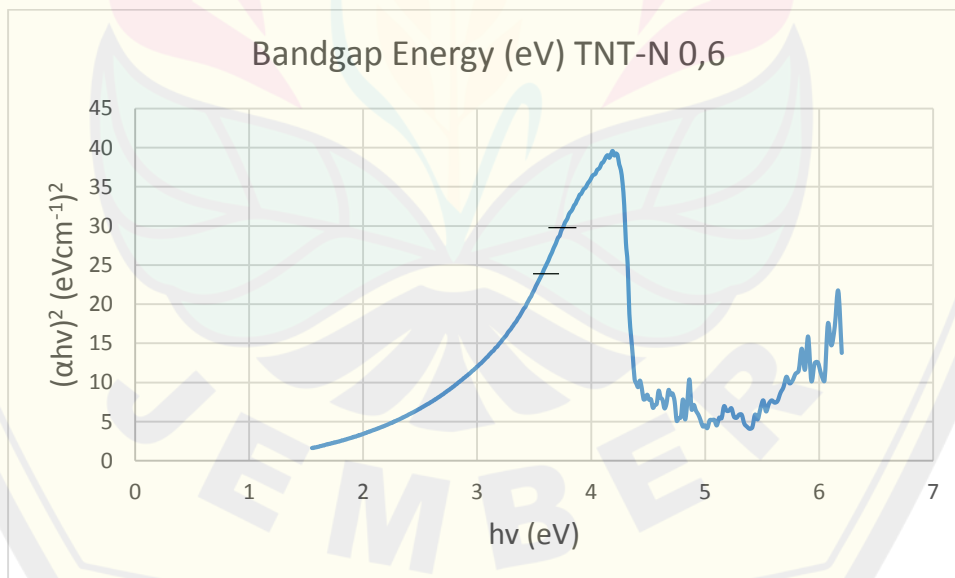


$$y = 89,511x - 285,13$$

$$x = \frac{285,13}{89,511} = 3,185$$

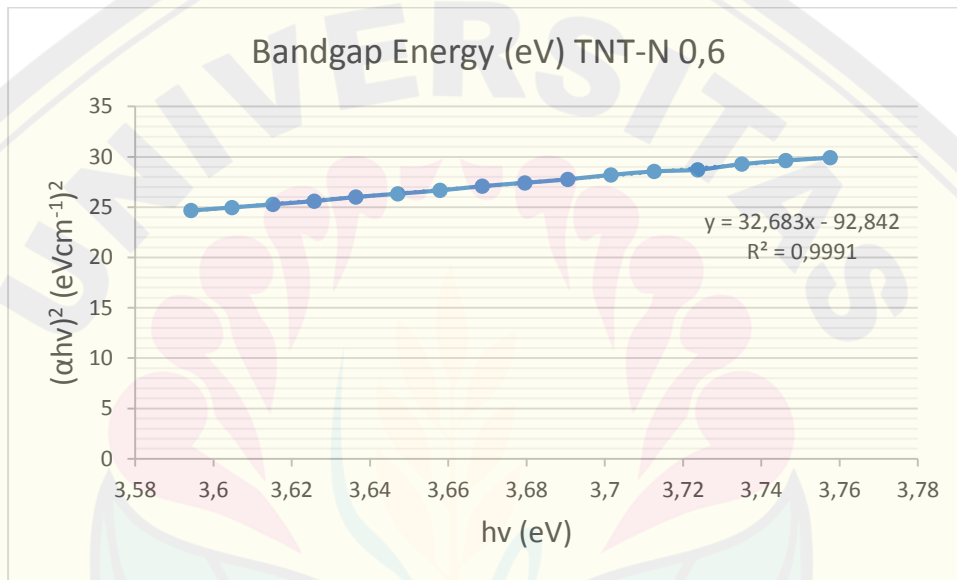
Jadi nilai bandgap energy adalah 3,19 eV (388,71 nm)

b) TNT-N 0,6



Data range linear TNT-N 0,6

No.	hv	ahv ²	No.	hv	ahv ²
1	3,757576	29,91145	9	3,668639	27,0869
2	3,746224	29,63698	10	3,657817	26,66569
3	3,73494	29,27227	11	3,647059	26,33637
4	3,723724	28,72783	12	3,636364	26,01157
5	3,712575	28,55606	13	3,625731	25,60497
6	3,701493	28,20446	14	3,615163	25,28814
7	3,690476	27,76745	15	3,604651	24,97511
8	3,679525	27,42511	16	3,594203	24,66582

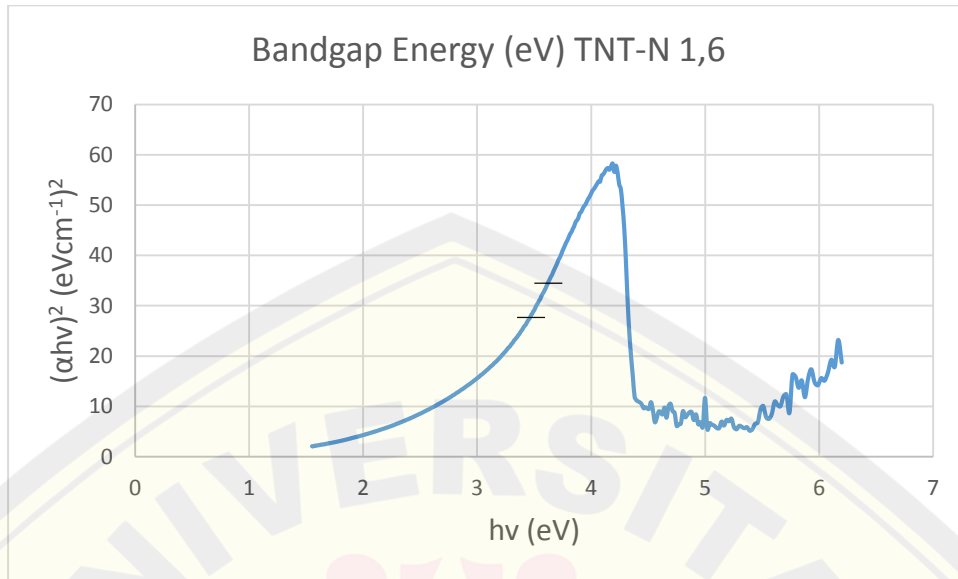


$$y = 32,683x - 92,842$$

$$x = \frac{92,842}{32,683} = 2,84$$

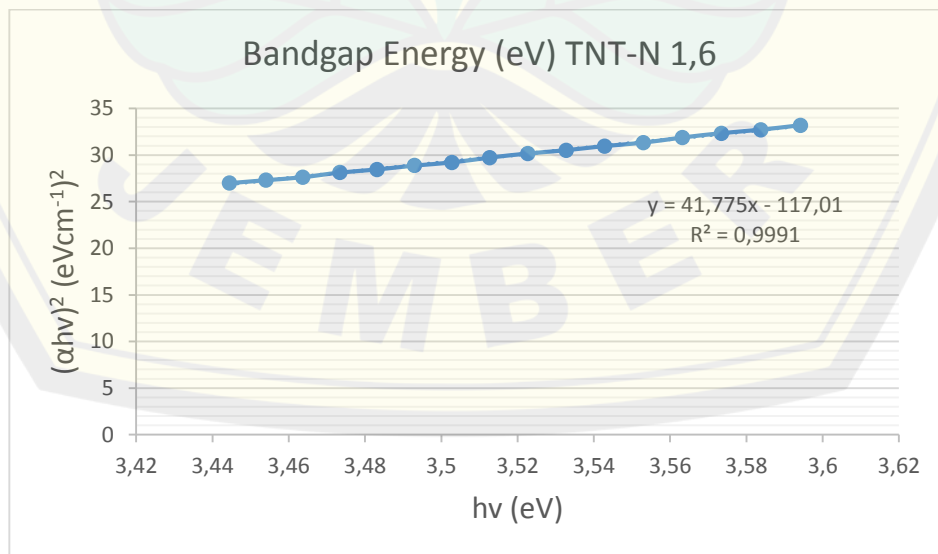
Jadi nilai bandgap energy adalah 2,84 eV (436,62 nm)

c) TNT-N 1,6



Data range linear TNT-N 1,6

No.	hv	ahv ²	No.	hv	ahv ²
1	3,594203	33,19033	9	3,512748	29,73046
2	3,583815	32,71489	10	3,502825	29,21288
3	3,573487	32,33913	11	3,492958	28,87536
4	3,563218	31,87496	12	3,483146	28,45605
5	3,553009	31,32511	13	3,473389	28,1269
6	3,542857	30,96449	14	3,463687	27,63351
7	3,532764	30,51803	15	3,454039	27,31323
8	3,522727	30,16638	16	3,444444	26,99659

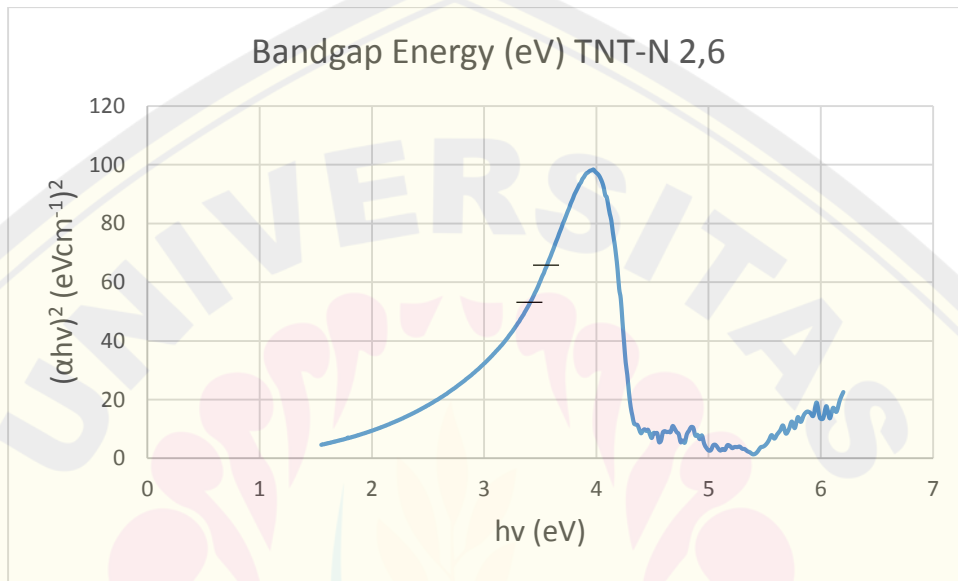


$$y = 41,775x - 117,01$$

$$x = \frac{117,01}{41,775} = 2,80$$

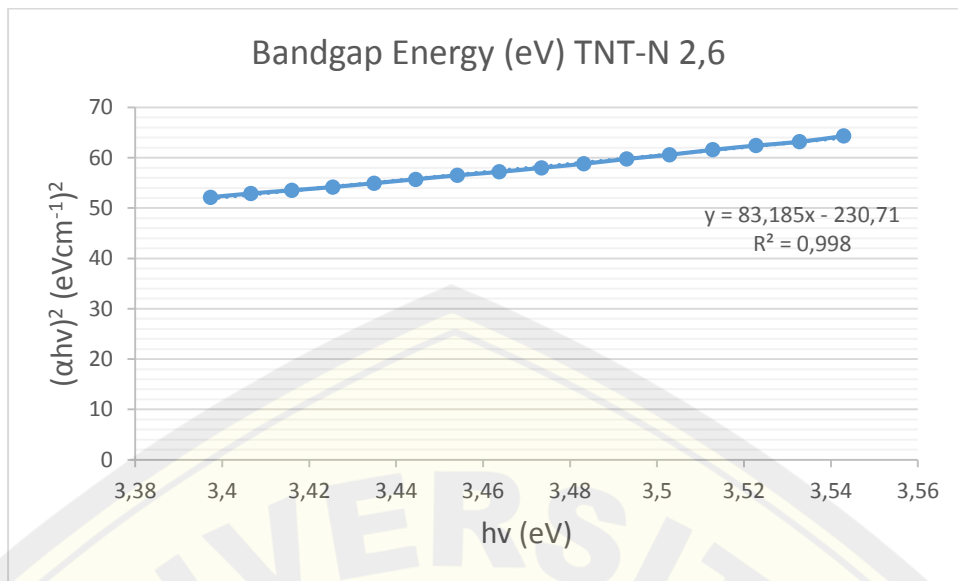
Jadi nilai bandgap energy adalah 2,80 eV (442,86 nm)

d) TNT-N 2,6



Data range linear TNT-N 2,6

No.	$h\nu$	$ah\nu^2$	No.	$h\nu$	$ah\nu^2$
1	3,542857	64,32832	9	3,463687	57,18497
2	3,532764	63,18386	10	3,454039	56,50748
3	3,522727	62,44013	11	3,444444	55,71928
4	3,512748	61,57796	12	3,434903	54,94093
5	3,502825	60,60094	13	3,425414	54,17231
6	3,492958	59,76148	14	3,415978	53,52835
7	3,483146	58,80944	15	3,406593	52,89175
8	3,473389	57,99208	16	3,39726	52,14935

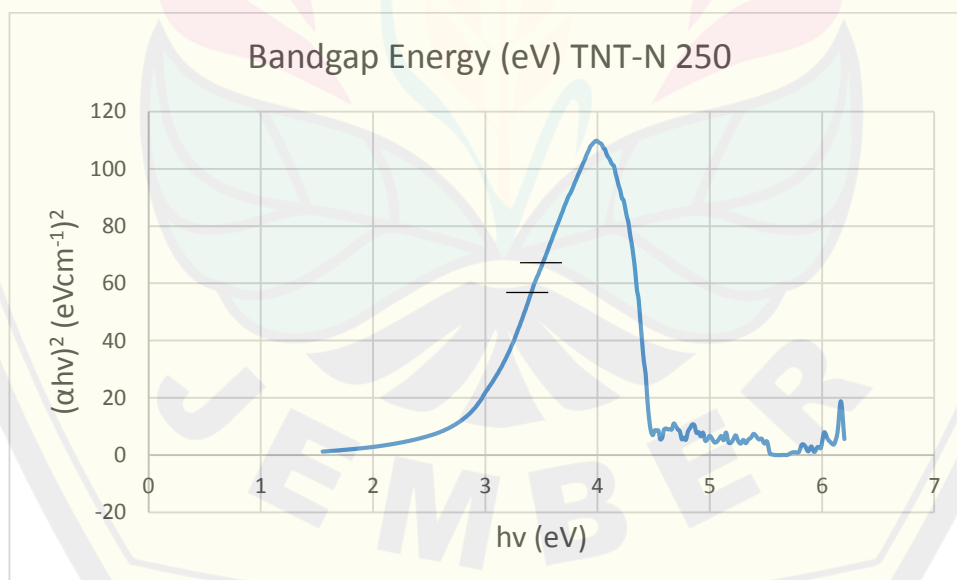


$$y = 83,185x - 230,71$$

$$x = \frac{230,71}{83,185} = 2,77$$

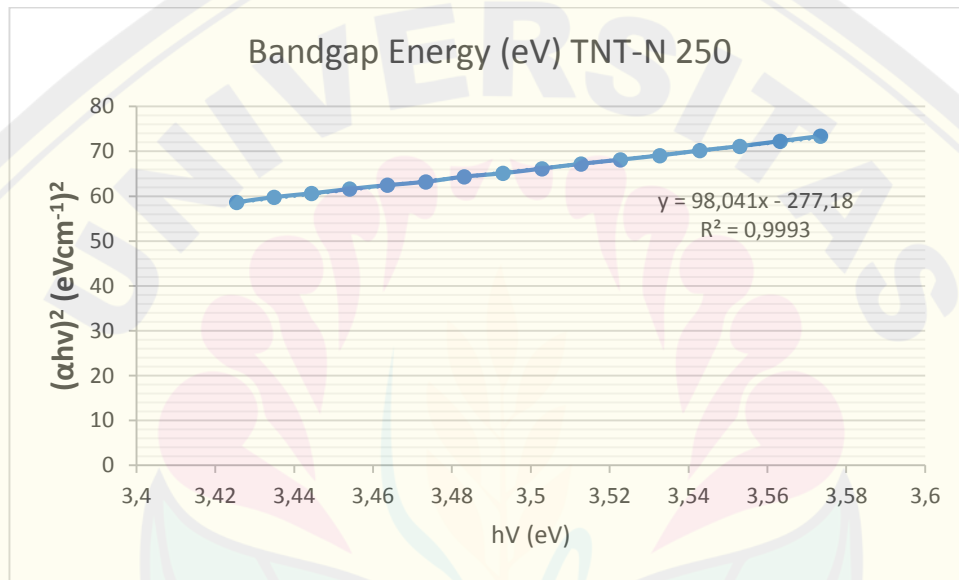
Jadi nilai bandgap energy adalah 2,77 eV (447,65 nm)

e) TNT-N 250



Data range linear TNT-N 250

No.	h ν	ah ν^2	No.	h ν	ah ν^2
1	3,57349	73,39623	9	3,49296	65,09299
2	3,56322	72,25611	10	3,48315	64,32832
3	3,55301	71,13149	11	3,47339	63,18386
4	3,54286	70,16115	12	3,46369	62,44013
5	3,53276	69,06539	13	3,45404	61,57796
6	3,52273	68,12069	14	3,44444	60,60094
7	3,51275	67,18789	15	3,4349	59,76148
8	3,50282	66,13328	16	3,42541	58,61563

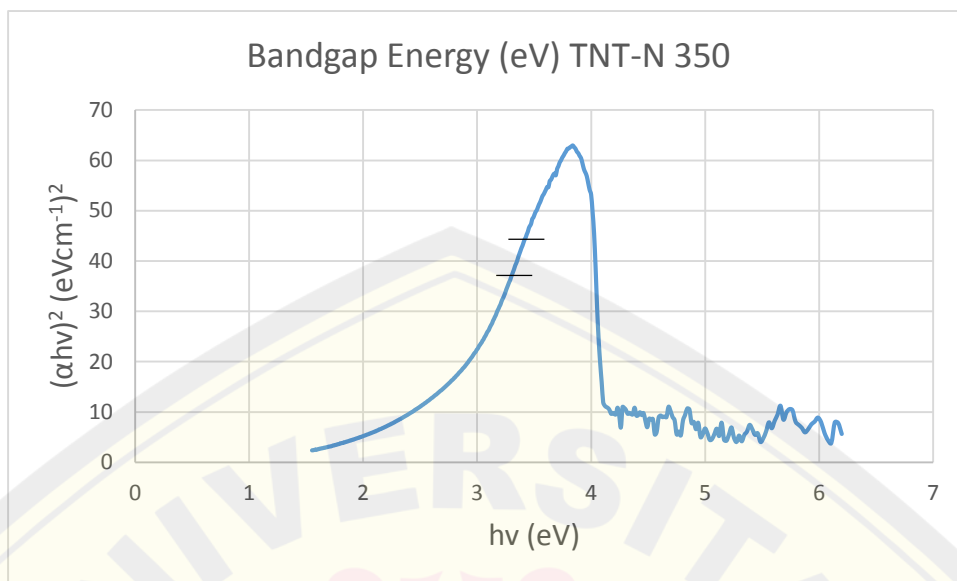


$$y = 98,041x - 277,18$$

$$x = \frac{277,18}{98,041} = 2,821$$

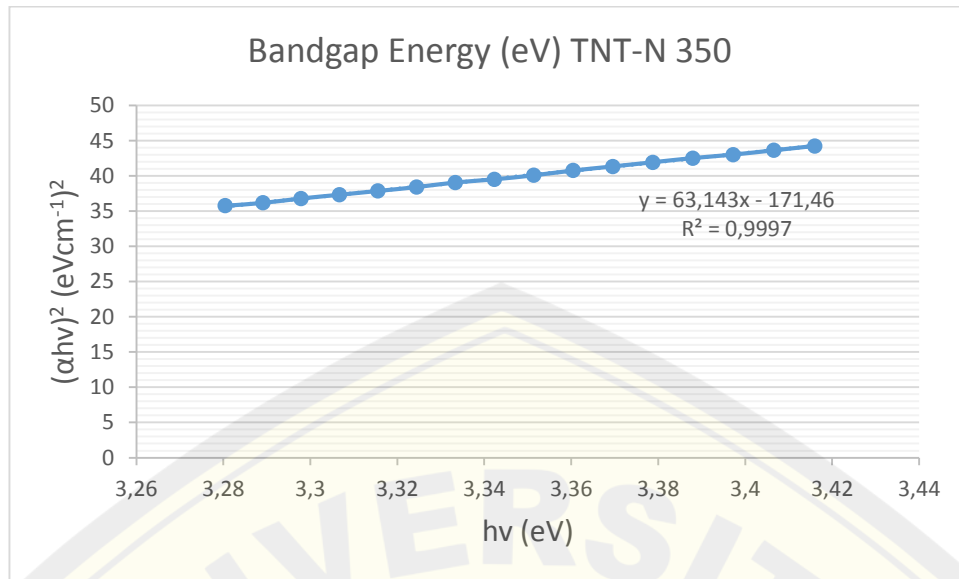
Jadi nilai bandgap energy adalah 2,82 eV

f) TNT-N 350



Data range linear TNT-N 350

No.	hv	ahv ²	No.	hv	ahv ²
1	3,41598	44,24419	9	3,34232	39,51398
2	3,40659	43,62533	10	3,33333	39,06367
3	3,39726	43,01457	11	3,3244	38,40701
4	3,38798	42,52528	12	3,31551	37,86429
5	3,37875	41,92925	13	3,30667	37,32862
6	3,36957	41,341	14	3,29787	36,79991
7	3,36043	40,76042	15	3,28912	36,17664
8	3,35135	40,07843	16	3,28042	35,76296



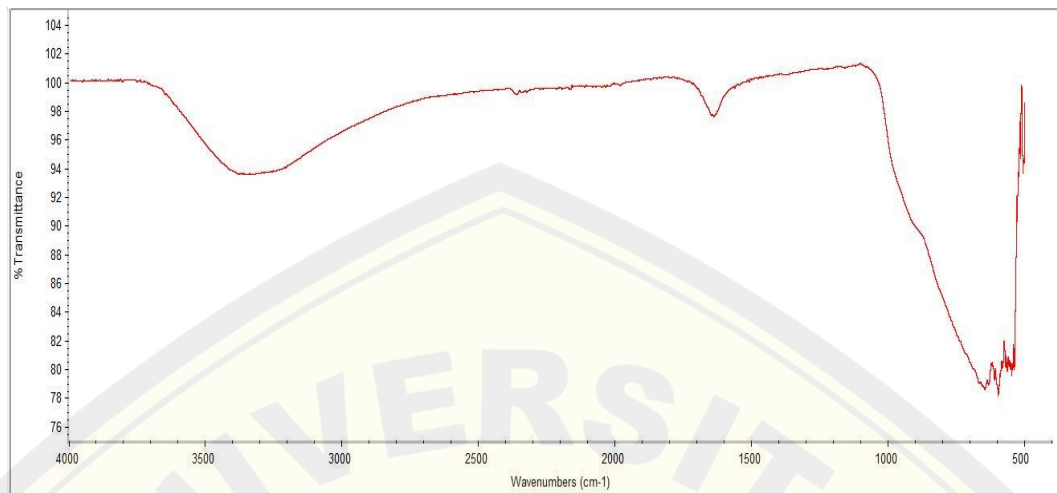
$$y = 63,143x - 171,46$$

$$x = \frac{171,46}{63,143} = 2,715$$

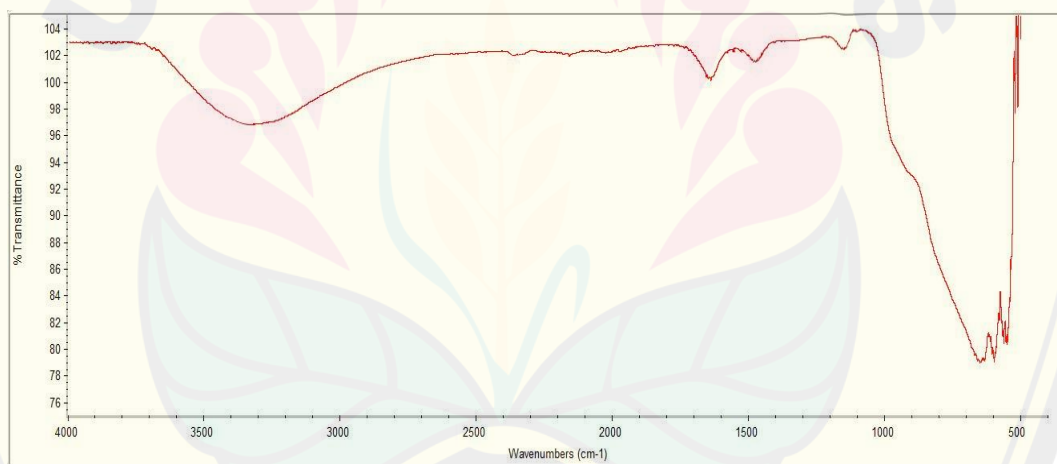
Jadi nilai bandgap energy adalah 2,72 eV

Lampiran 4.7 Hasil Spektrum FTIR TiO₂ Nanotube tanpa dan dopan N

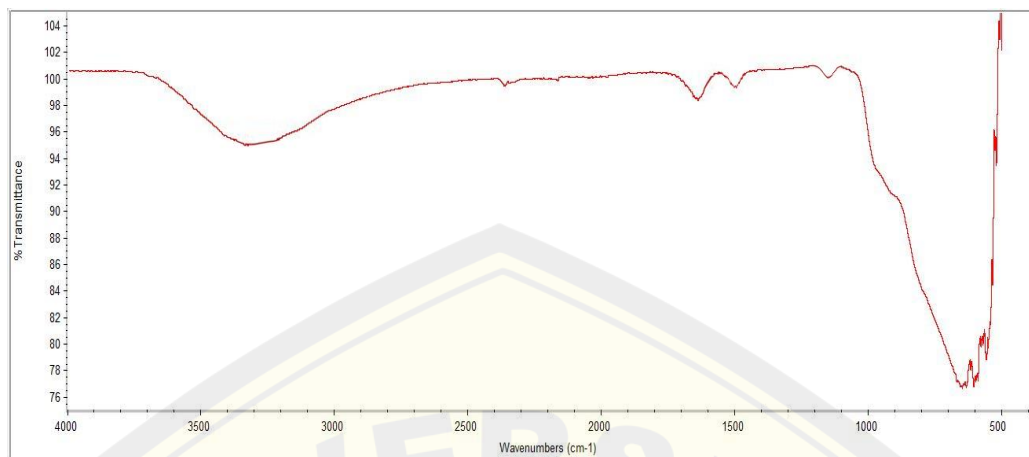
a) TNT Non Urea



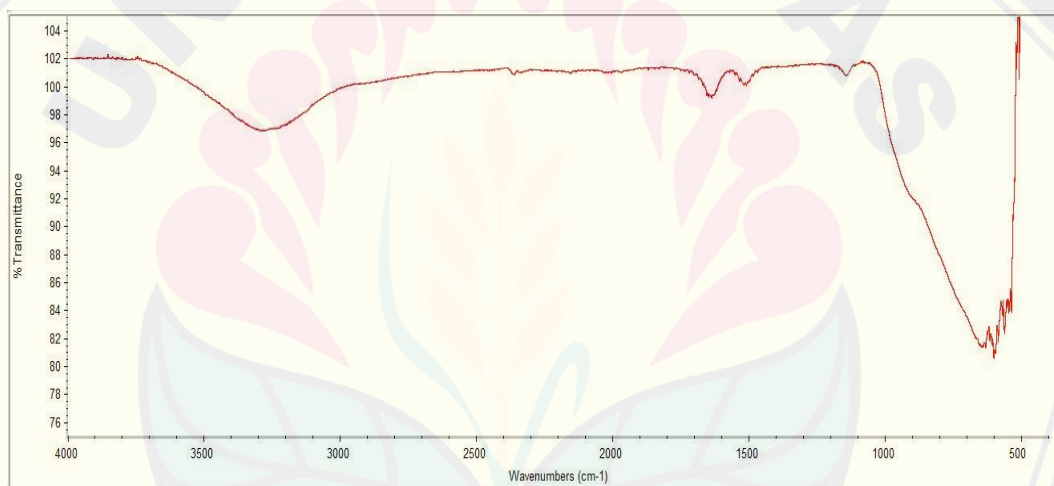
b) TNT-N 0,6



c) TNT-N 1,6



d) TNT-N 2,6



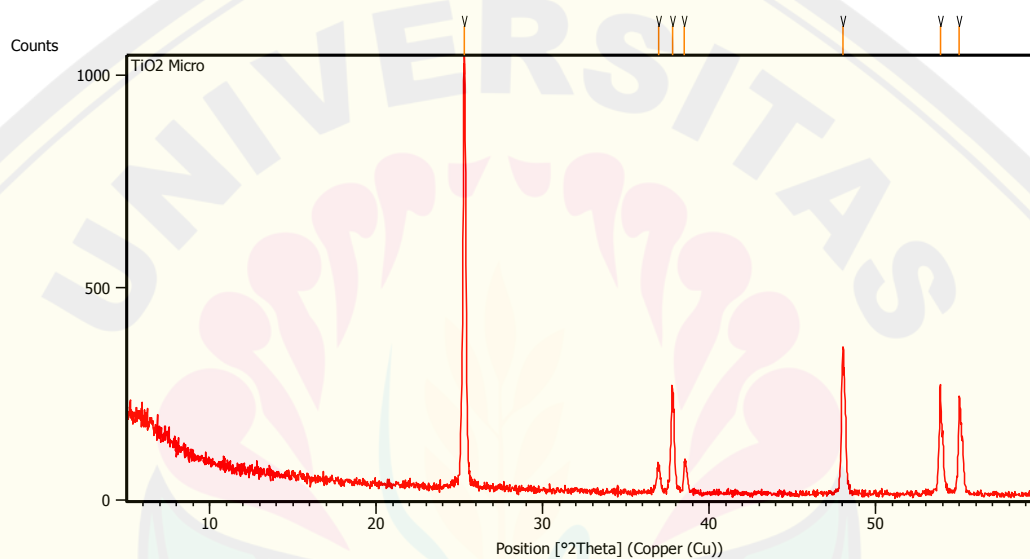
Lampiran 4.8 Hasil Uji XRD TiO₂ Micropowder, TiO₂ Nanopartikel, TiO₂ Nanotube, dan TiO₂ Nanotube Terdopan N

a) Difraktogram TiO₂ Micropowder

Dataset Name	TiO2 Micro
File name	E:\DATA
	PENGUJIAN\Pengujian2021\Nopember\Umar Hadi\TiO2
	Micro\TiO2 Micro.rd
Comment	Configuration=Reflection-
	Transmission Sp Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Mini
Measurement Date / Time	11/18/2021 1:32:00 PM
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5.0084
End Position [°2Th.]	59.9864
Step Size [°2Th.]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	
Fixed Divergence Slit Size [°]	
	0.2500
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	12.7500
Measurement Temperature [°C]	
	-273.15Anode
Material	
	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV

Diffractometer Type XPert MPD
 Diffractometer Number 1
 Goniometer Radius [mm] 200.00
 Dist. Focus-Diverg. Slit
 [mm] 91.00 Incident Beam
 Monochromator No
 Spinning

No



Peak List :

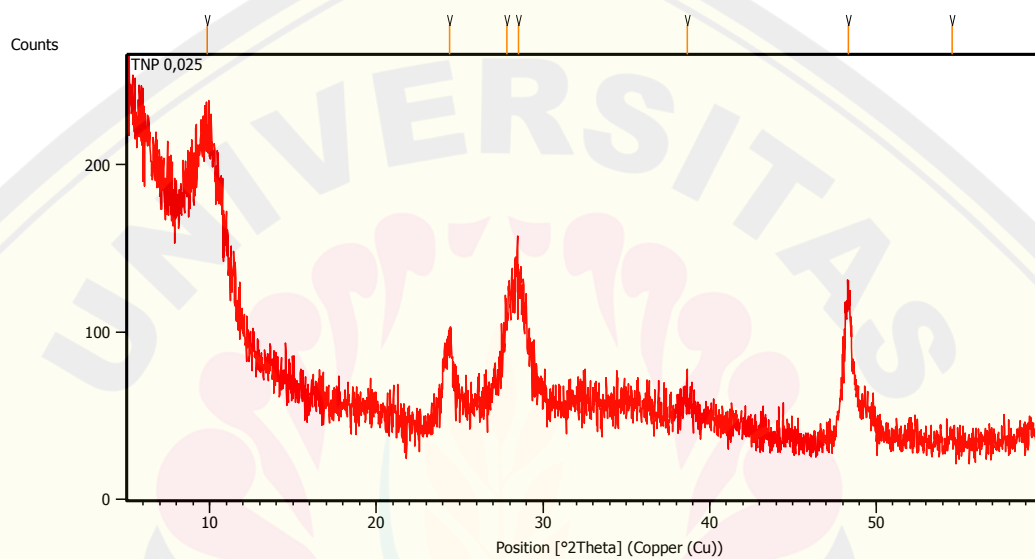
Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
25.2765	996.08	0.1506	3.52357	100.00
36.9391	60.91	0.2342	2.43351	6.11
37.7768	248.49	0.0836	2.38145	24.95
38.5063	74.29	0.0836	2.33800	7.46
48.0187	336.22	0.1338	1.89473	33.75
53.8615	259.39	0.0836	1.70217	26.04
55.0192	228.29	0.0836	1.66907	22.92

b) Difraktogram TNP 0,025

Dataset Name	TNP 0,025
File name	E:\DATA
	PENGUJIAN\Pengujian2021\September\Fiqi\TNP
	0,025\TNP 0,025.udf
Comment	Configuration=Reflection-Transmission Sp
	Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Mini
	Minimumstep size 2Theta:0.001; Minimum step size Omega:0.001
Measurement Date / Time	9/23/2021
	11:40:00 AMRaw Data Origin PHILIPS-
	ASCII (.UDF)
Scan Axis	Gonio
Start Position [$^{\circ}2\text{Th.}$]	5.0084
End Position [$^{\circ}2\text{Th.}$]	59.9694
Step Size [$^{\circ}2\text{Th.}$]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1600
Scan Type	Continuous
Offset [$^{\circ}2\text{Th.}$]	0.0000
Divergence Slit Type	
Fixed Divergence Slit Size [$^{\circ}$]	
	1.0000
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.1000
Measurement Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	25.00Anode
Material	
Cu	
K-Alpha1 [\AA]	1.54060
K-Alpha2 [\AA]	1.54443
K-Beta [\AA]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV

Diffractometer Type XPERT
 Diffractometer Number 1
 Goniometer Radius [mm] 240.00
 Dist. Focus-Diverg. Slit
 [mm] 91.00 Incident
 Beam Monochromator No
 Spinning

No

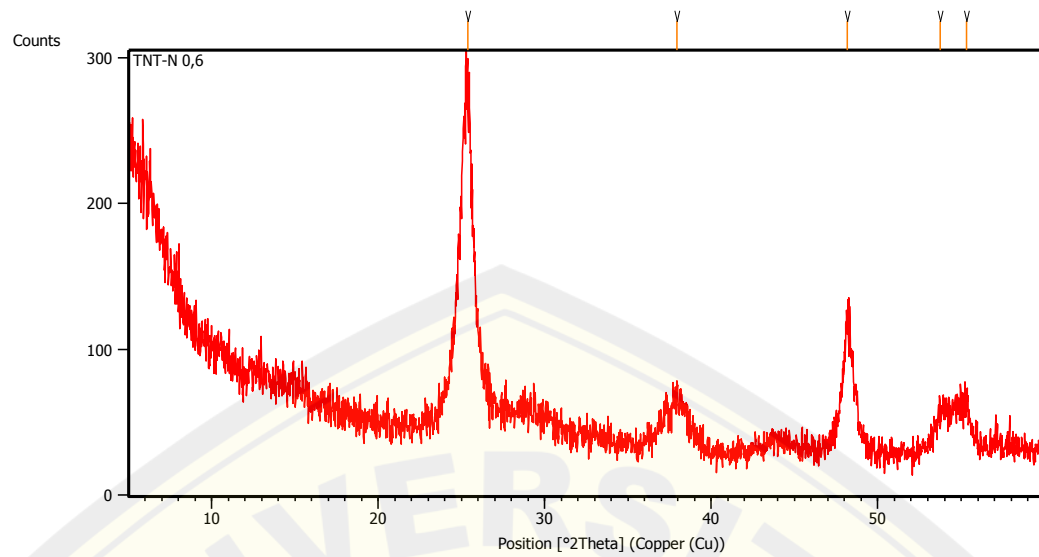


Peak List :

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
9.8598	60.06	0.9368	8.97094	75.10
24.4013	44.02	0.2007	3.64792	55.05
27.8145	54.30	0.4015	3.20755	67.90
28.5387	76.56	0.6691	3.12778	95.73
38.6599	10.17	0.8029	2.32906	12.72
48.3382	79.97	0.4684	1.88295	100.00
54.5766	3.43	0.4015	1.68155	4.28

c) Difraktogram TNT Non Dopan

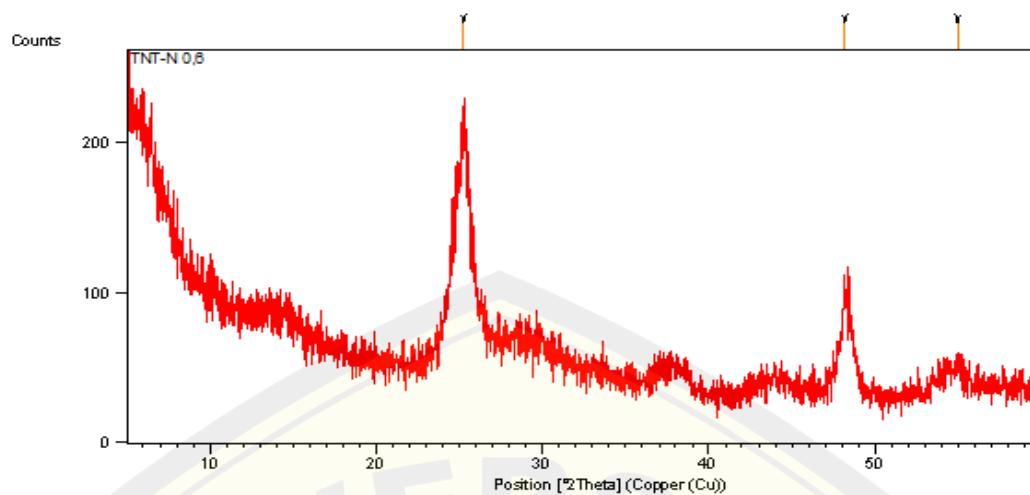
Dataset Name	TNT-Non
File name	E:\DATA PENGUJIAN\Pengujian
	2021\Oktober\Dzul kifli\TNT-Non\TNT-Non.rd
Comment	Configuration=Reflection-Transmission Sp Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Mini
Measurement Date / Time	10/1/2021 3:12:00 PM
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5.0084
End Position [°2Th.]	59.9864
Step Size [°2Th.]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.2500
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	12.7500
Measurement Temperature [°C]	-273.15
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	XPert MPD
Diffraction Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

**Peak List:**

Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\theta$.]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
25.3864	211.58	0.5353	3.50856	100.00
37.9317	28.53	0.4015	2.37208	13.48
48.1672	86.80	0.4015	1.88923	41.02
53.7589	25.10	0.6691	1.70518	11.86
55.3023	29.62	0.5353	1.66119	14.00

d) Difraktogram TNT-N 0,6

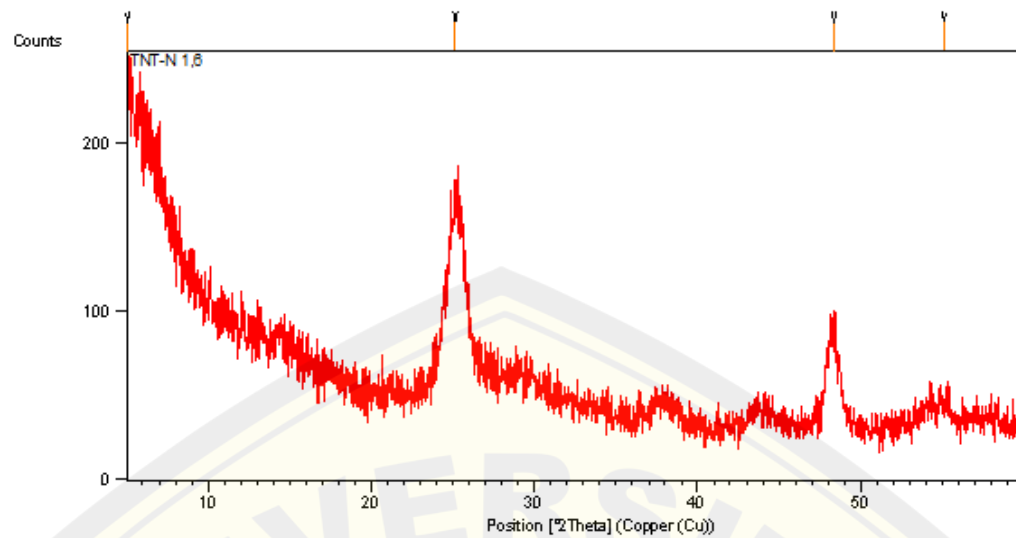
Dataset Name	TNT-N 0,6
File name	E:\DATA PENGUJIAN\Pengujian 2021\Oktober\Dzulkifli\TNT-N 0,6\TNT-N 0,6.rd
Comment	Configuration=Reflection-Transmission Sp Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Mini
Measurement Date / Time	10/1/2021 3:39:00 PM
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5.0084
End Position [°2Th.]	59.9864
Step Size [°2Th.]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.2500
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	12.7500
Measurement Temperature [°C]	-273.15
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	XPert MPD
Diffraction Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

**Peak List:**

Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
25.2559	135.36	0.3346	3.52639	100.00
48.1717	67.32	0.4684	1.88906	49.74
54.9420	12.46	0.8029	1.67123	9.21

e) Difraktogram TNT-N 1,6

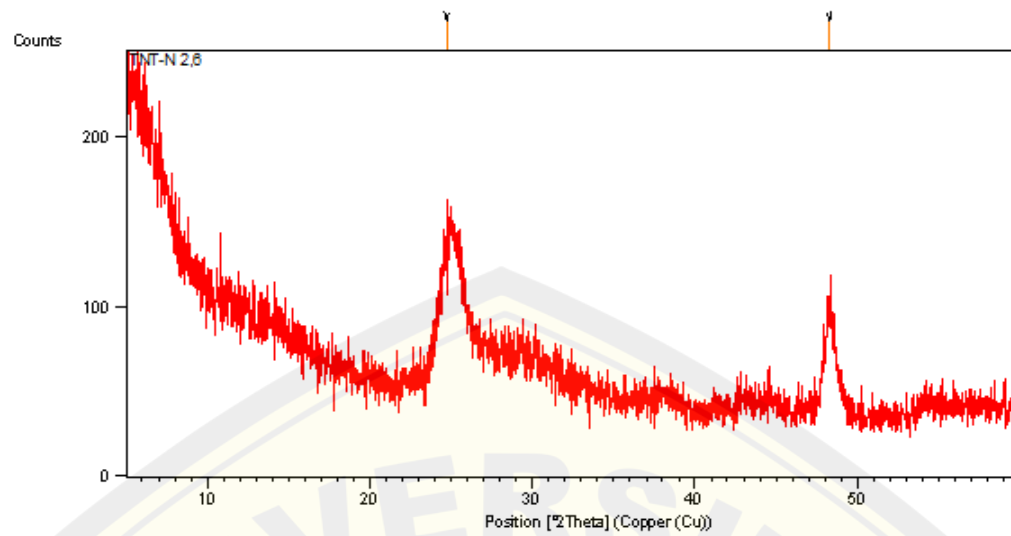
Dataset Name	TNT-N 1,6
File name	E:\DATA PENGUJIAN\Pengujian 2021\Oktober\Dzulkifli\TNT-N 1,6\TNT-N 1,6 .rd
Comment	Configuration=Reflection-Transmission Sp Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Mini
Measurement Date / Time	10/1/2021 3:27:00 PM
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5.0084
End Position [°2Th.]	59.9864
Step Size [°2Th.]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.2500
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	12.7500
Measurement Temperature [°C]	-273.15
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	XPert MPD
Diffraction Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

**Peak List:**

Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\theta$.]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
5.1875	38.17	0.4015	17.03581	40.28
25.1852	94.76	0.0900	3.53320	100.00
48.3353	61.65	0.3346	1.88305	65.06
55.0893	5.68	0.6691	1.66711	6.00

f) Difraktogram TNT-N 2,6

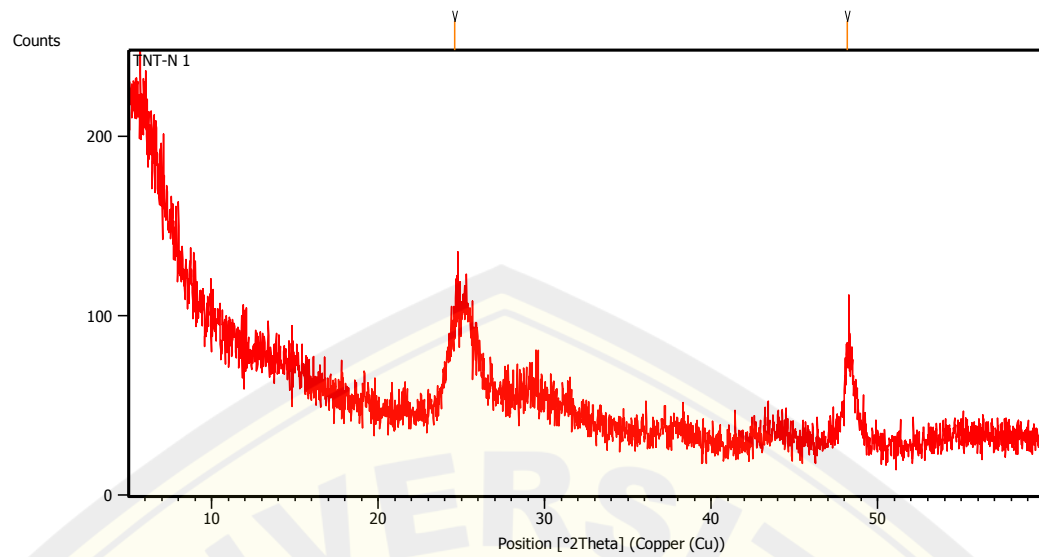
Dataset Name	TNT-N 2,6
File name	E:\DATA PENGUJIAN\Pengujian 2021\Oktober\Dzul kifli\TNT-N 2,6\TNT-N 2,6.rd
Comment	Configuration=Reflection-Transmission Sp Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Mini
Measurement Date / Time	10/4/2021 9:49:00 AM
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5.0084
End Position [°2Th.]	59.9864
Step Size [°2Th.]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.2500
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	12.7500
Measurement Temperature [°C]	-273.15
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	XPert MPD
Diffraction Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

**Peak List :**

Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
24.7035	62.06	0.0900	3.60100	100.00
48.2408	56.21	0.6528	1.88496	85.22

g) Difraktogram TNT-N 250

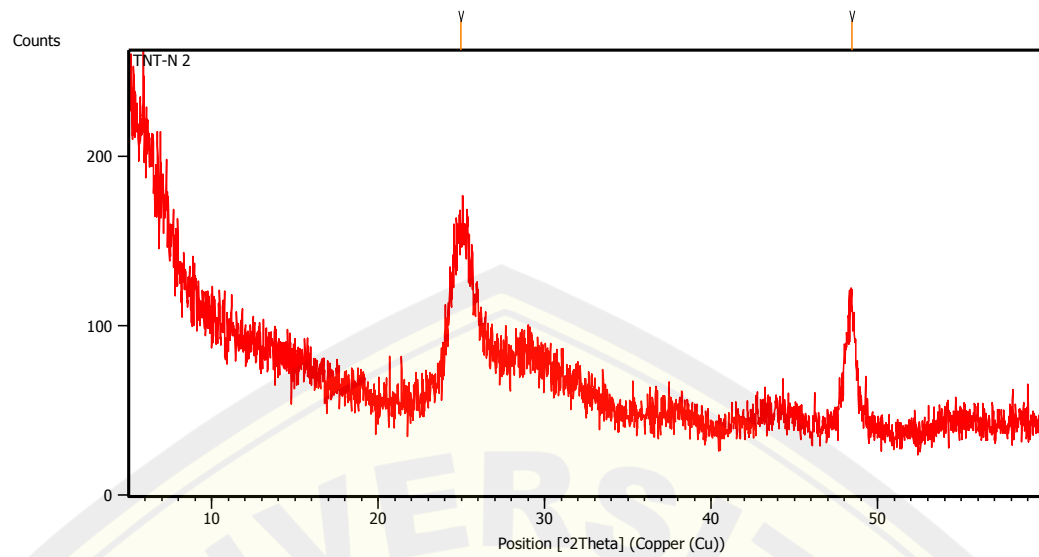
Dataset Name	TNT-N 250
File name	E:\DATA PENGUJIAN\Pengujian 2021\Nopember\Umar Hadi\TNT-N 250\TNT-N 250.rd
Comment	Configuration=Reflection-Transmission Sp Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Mini
Measurement Date / Time	11/18/2021 1:15:00 PM
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5.0084
End Position [°2Th.]	59.9864
Step Size [°2Th.]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.2500
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	12.7500
Measurement Temperature [°C]	-273.15
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	XPert MPD
Diffraction Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

**Peak List:**

Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
24.6027	40.44	0.5353	3.61851	84.12
48.1533	48.08	0.4015	1.88974	100.00

h) Difraktogram TNT-N 350

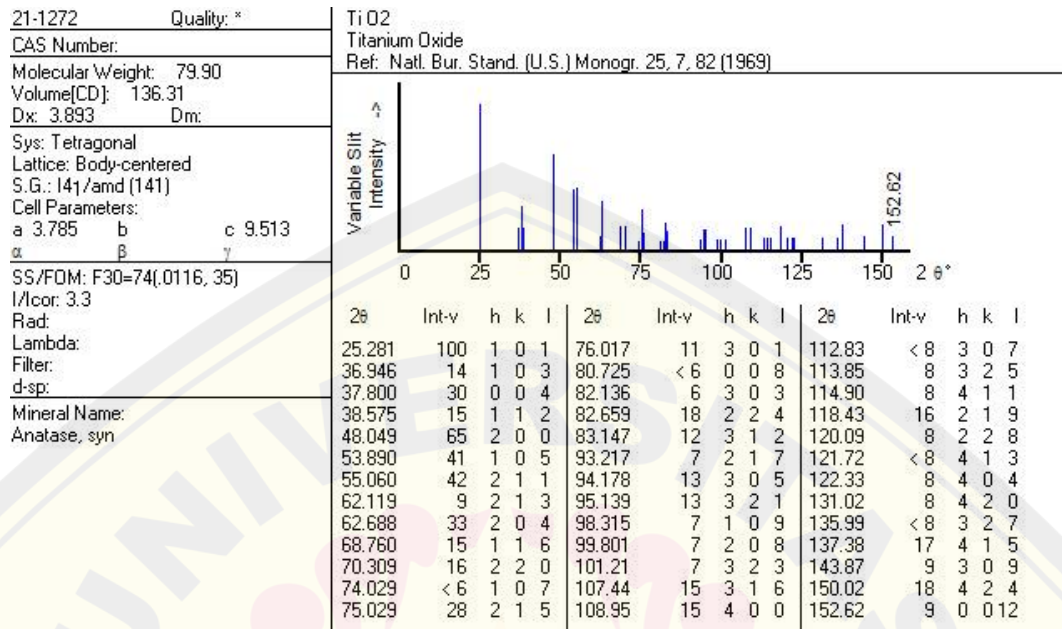
Dataset Name	TNT-N 2
File name	E:\DATA PENGUJIAN\Pengujian 2021\Nopember\Umar Hadi\TNT-N 2\TNT-N 2.rd
Comment	Configuration=Reflection-Transmission Sp Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Mini
Measurement Date / Time	11/18/2021 1:39:00 PM
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5.0084
End Position [°2Th.]	59.9864
Step Size [°2Th.]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.2500
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	12.7500
Measurement Temperature [°C]	-273.15
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	XPert MPD
Diffraction Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

**Peak List:**

Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\theta$.]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
24.9443	65.96	0.0900	3.56677	87.80
48.4396	70.68	0.4896	1.87769	100.00

Lampiran 4.9 Joint Crystal Powder Diffraction Standard (JCPDS)

a. TiO₂ Anatase



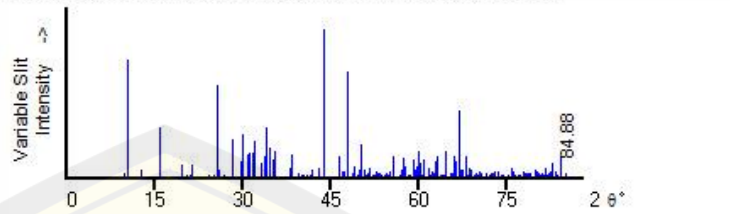
b. Natrium Titanat (Na₂Ti₃O₇)

72-0148 Quality: C
 CAS Number:
 Molecular Weight: 301.68
 Volume[CD]: 291.79
 Dx: 3.434 Dm: 3.400

Sys: Monoclinic
 Lattice: Primitive
 S.G.: P2₁/m (11)
 Cell Parameters:
 a 8.571 b 3.804 c 9.135
 α β 101.57 γ

I/Cor: 2.05
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.54060
 Filter:
 d-sp: calculated
 ICSD #: 015463

Na₂Ti₃O₇
 Sodium Titanium Oxide
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
 Ref: Andersson, S., Wadsley, A.D., Acta Crystallogr., 14, 1245 (1961)



2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l
9.875	2	0	0	1	33.818	13	1	0	3	46.327	14	4	0	1
10.527	79*	1	0	0	33.981	19	1	1	2	46.327	14	3	1	3
12.919	5	1	0	1	34.182	33	3	0	2	46.571	3	3	0	4
15.842	33	1	0	1	34.596	19	2	1	1	47.085	4	0	1	4
19.825	8	0	0	2	35.241	12	2	1	2	47.211	4	2	1	3
20.517	0	1	0	2	35.443	17	3	0	1	47.782	71	0	2	0
21.144	1	2	0	0	38.112	6	1	1	3	48.841	2	3	0	3
21.483	8	2	0	1	38.313	14	0	1	3	49.071	7	1	2	0
24.324	1	1	0	2	39.450	3	3	0	3	49.557	1	4	1	0
25.151	0	2	0	1	39.584	2	3	1	1	49.711	1	1	2	1
25.689	62	1	1	0	39.999	1	3	1	0	49.840	5	2	0	4
26.006	4	2	0	2	39.999	1	2	1	2	49.840	5	1	0	5
26.789	1	1	1	1	40.277	2	0	0	4	50.201	22	4	1	2
28.357	25	1	1	1	40.420	1	2	0	3	50.302	16	1	1	4
29.678	10	1	0	3	40.947	0	2	1	3	50.656	5	1	2	1
29.929	29	0	0	3	41.302	1	3	0	2	50.981	0	0	0	5
30.827	15	0	1	2	41.513	2	1	1	3	51.274	2	2	0	5
31.289	16	1	1	2	41.820	5	3	1	2	51.629	5	4	0	2
31.716	16	2	1	0	42.888	4	3	1	1	52.216	2	0	2	2
31.949	23	2	1	1	43.055	6	4	0	0	52.517	1	4	1	1
31.949	23	2	0	2	43.771	67	4	0	2	52.517	1	1	2	2
33.141	9	2	0	3	43.883	100	1	0	4	52.739	3	3	1	4

c. Hidrogen Titanat (H₂Ti₃O₇)

