

SINTESIS NANOPARTIKEL TITANIUM DIOKSIDA DIDOPING RHUTENIUM

Abdil Bajili*, Dahyunir Dahlan*, Akrajas Ali Umar**

*Jurusan Fisika, FMIPA-Universitas Andalas, Kampus LimauManis, Pauh,
Padang 25163

**Institute of Microengineering and Nanoelectronics, University Kebangsaan
Malaysia, 43600 Bangi, Selangor-Malaysia
Email: abdil.bajili.09@gmail.com

ABSTRAK

Nanopartikel titanium dioksida (TiO_2) yang didoping ruthenium (Ru/TiO_2) ditumbuhkan dengan menggunakan metode penumbuhan *Liquid Phase Deposition* (LPD) telah berhasil dilakukan. Konsentrasi doping ruthenium yang digunakan adalah 2,5 mM. Variasi lama waktu penumbuhan dilakukan selama 3 jam, 5 jam, 7 jam dan 10 jam. Kemudian dilakukan karakterisasi Ultraviolet-visible, fotoelektron sinar-x dan teknik difraksi sinar-x. Energi gap yang didapatkan dengan waktu penumbuhan 3 jam dan 5 jam adalah 3,22 eV dan 3,28 eV. Sedangkan waktu penumbuhan 7 jam dan 10 jam adalah 3,16 eV dan 3,29 eV. Morfologi dari Ru/TiO_2 bersifat nanopori dengan fasa anatase.

Kata kunci: *Liquid Phase Deposition* (LPD), nanopartikel Ru/TiO_2 , doping ruthenium, fasa anatase.

ABSTRACT

Nanoparticles titanium dioxide (TiO_2) doped by ruthenium (Ru/TiO_2) using the method of growing *Liquid Phase Deposition* (LPD) it has been done. Ruthenium doping concentration used was 2.5 mM. Variations in the length of time the growth is done for 3 hours, 5 hours, 7 hours and 10 hours. The characterization sample used ultraviolet-visible, x-ray photoelectron and x-ray diffraction techniques. The result of the energy gap growth with a time of 3 hours and 5 hours is 3.22 eV and 3.28 eV. While the growth time of 7 hours and 10 hours are 3.16 eV and 3.29 eV. The Morphology of Ru/TiO_2 is nanoporous with phase is anatase.

Keywords: *Liquid Phase Deposition* (LPD), nanoparticle Ru/TiO_2 , ruthenium doped, anatase phase.

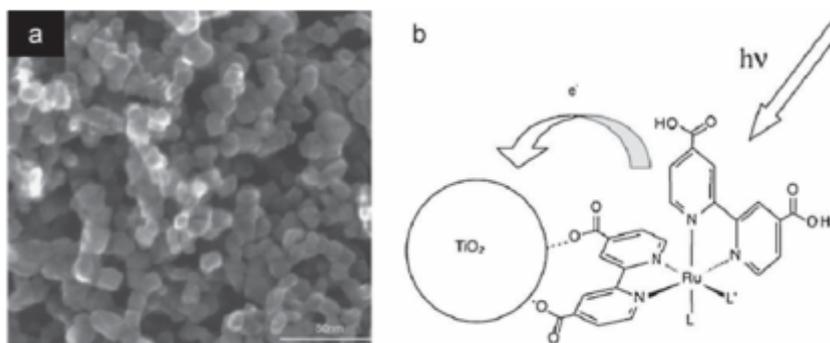
1. PENDAHULUAN

Titanium dioksida (TiO_2) merupakan bahan semikonduktor tipe-n yang banyak digunakan untuk berbagai aplikasi (Timuda, dkk., 2010). TiO_2 juga merupakan bahan semikonduktor yang bersifat *inert*, stabil terhadap fotokorosi dan korosi oleh bahan kimia. Lapisan TiO_2 memiliki energi gap yang lebarnya yaitu ($>3,0$ eV) dan memiliki transmisi optik yang baik (Kumara dan Gontjang, 2012).

Berdasarkan fase kristalnya, TiO_2 memiliki 3 jenis fase yaitu *anatase*, *brookite* dan *rutile*. Pada penelitian ini fasa yang akan dimanfaatkan adalah fasa anatase. Hal ini karena penelitian ini akan diaplikasikannya untuk komponen sel surya tersensitasi pewarna (*Dye Sensitized Solar Cell*, DSSC) yaitu elektroda kerja (*working electrode*). Keunggulan dari fasa anatase adalah memiliki struktur nanopori (Gambar 1) yang berukuran dalam skala nanometer. Nanopartikel yang memiliki struktur morfologi dalam ukuran nanometer akan

sehari-hari, untuk keperluan industri, untuk kebersihan sanitasi, untuk keperluan pertanian dan lain sebagainya.

menaikkan kinerja sistem, karena struktur nanopori mempunyai karakteristik luas permukaan yang tinggi sehingga akan menaikkan jumlah dye yang terserap dan implikasinya akan menaikkan jumlah cahaya yang terserap (Zhang dan Banfield, 2000).



Gambar 1. Photoelektroda nanopartikel tersensitasi pewarna (a) gambar karakterisasi SEM film nanopartikel TiO_2 (b) adsorpsi dari sebuah molekul *dye* pada TiO_2 melewati dua dari empat kelompok *carboxylate* (Zhang dan Cao, 2011).

Komposisi kimia dari TiO_2 juga dapat diubah dengan cara doping. Salah satu material doping yang dapat digunakan adalah unsur logam. Kehadiran ion unsur logam dapat berpengaruh pada sifat TiO_2 yang reaktif terhadap cahaya dan menghambat adanya proses rekombinasi elektron-hole (*eksiton*) pada permukaan TiO_2 (Chen dan Mao, 2007). Selain itu pendopingan juga untuk meningkatkan nilai konduktivitas dari bahan semikonduktor dan memperoleh material semikonduktor yang hanya sebagai pembawa satu muatan elektron atau *hole* saja (Roose, dkk., 2015). Unsur logam yang dapat digunakan untuk doping TiO_2 adalah ruthenium. Ruthenium merupakan salah satu contoh unsur logam yang baik sekali untuk dijadikan sebagai katalis (Shen, dkk., 2008).

2. METODE PENELITIAN

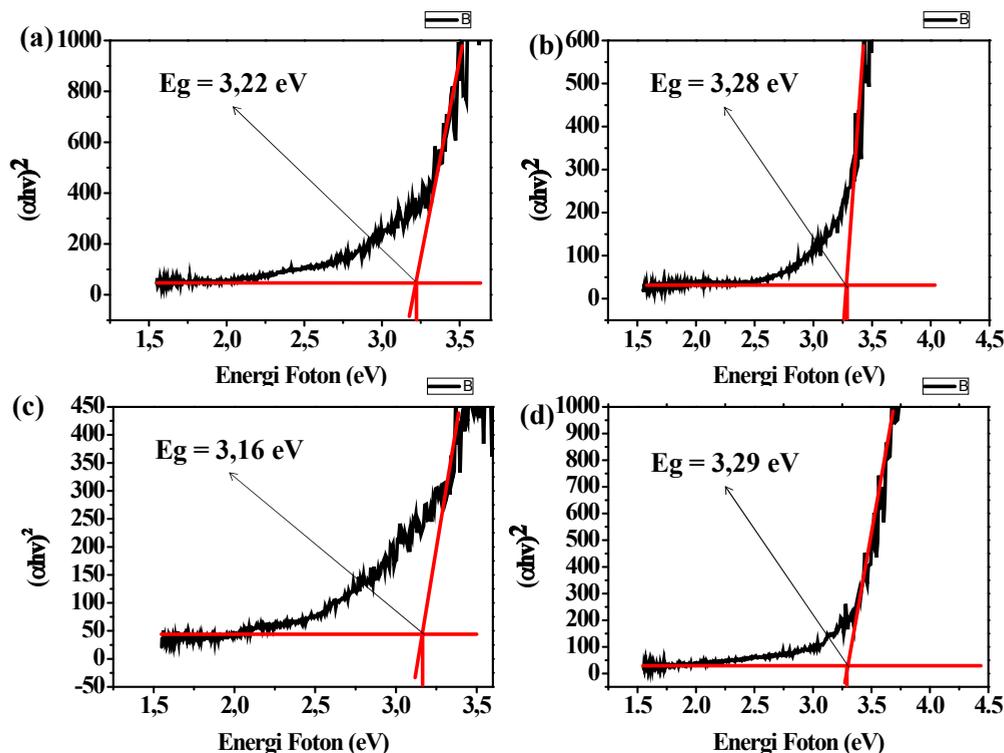
Sintesis nanopartikel TiO_2 yang didoping ruthenium (Ru/TiO_2) yang telah dilakukan dengan menggunakan metoda *Liquid Phase Deposition* (LPD) dengan variasi lama waktu penumbuhan yaitu 3 jam, 5 jam, 7 jam dan 10 jam. Bahan kimia yang digunakan sebagai bahan *precursor* adalah *Ammonium Hexafluorotitanate* ($(\text{NH}_4)_2 \text{TiF}_6$) diproduksi Sigma-Aldrich, USA dengan konsentrasi larutan 0,5 M sebanyak 5 ml. Bahan doping yang digunakan adalah *Ruthenium (III) Chloride Hydrate* dengan konsentrasi larutan 2,5 mM sebanyak 1 ml. Sedangkan untuk *surfactan* digunakan *Hexa Methylene Tetramine* (HMT) dengan konsentrasi larutan 2,5 mM sebanyak 1 ml.

Penumbuhan nanopartikel Ru/TiO_2 dilakukan di atas substrat ITO (*Indium Tin Oxide*) diproduksi oleh CBC Ing. Co., Ltd., Japan, dengan resistansi $9\text{-}22 \Omega/\text{sq}$ dengan ukuran substrat 15 mm x 20 mm. Setelah dilakukan penumbuhan sampel di *annealing* selama 1 jam dengan suhu 400°C (Umar, dkk., 2014, Saad, dkk., 2013). Kemudian karakterisasi yang dilakukan adalah karakterisasi ultraviolet-visual, karakterisasi fotoelektron sinar-x dan karakterisasi difraksi sinar-x.

3. HASIL DAN DISKUSI

Karakterisasi UV-Vis

Penelitian ini menggunakan UV-Vis Spectrophotometer dengan merek U-3900H HITACHI. Alat ini memiliki dua fungsi yaitu sebagai *absorption* dan *reflection*. Spektrum *reflection* UV-Vis dapat menunjukkan perkiraan band gap.



Gambar 2. Hasil pengujian UV-Vis (a) Energi gap Ru2,5 mM 3 jam (b) Energi gap Ru2,5 mM 5 jam (c) Energi gap Ru2,5 mM 7 jam (d) Energi gap Ru2,5 mM 10 jam

Spektrum UV-Vis yang dihasilkan oleh sampel semikonduktor memberikan korelasi antara sisi absorpsi fundamental dan energi foton yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron-elektron dari pita valensi ke level energi yang lebih tinggi yaitu pita konduksi. Hubungan antara energi foton sinar pengeksitasi dan energi celah pita (band gap, E_g) diberikan oleh persamaan Tanc:

$$(\alpha_0 h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

dimana α_0 adalah koefisien absorpsi linear; $h\nu$ adalah energi foton yang datang; A adalah parameter lebar sisi; dan E_g adalah energi celah pita optis masing-masing.

Untuk memperoleh energi celah pita optis E_g dengan mengekplotasi $(\alpha_0 h\nu)^n$ yang telah diplot sebagai suatu garis lurus terhadap perpotongan dengan $h\nu$ pada sumbu-x (Gambar 2). Nilai n setara $\frac{1}{2}$ dan 2 masing-masing untuk celah pita tidak langsung (*indirect*) dan langsung (*direct*). Pada penelitian ini, data spektrum UV-Vis diperoleh dari teknik *reflection*, serta diolah dengan transformasi Kubelka Munk (Persamaan 2) dan akhirnya diproses melalui Persamaan 1 dengan menggunakan $n = 2$, maka didapatkan nilai energi celah pita (E_g) dari sampel nanopartikel TiO₂ yang didoping dengan ruthenium (Chigane, dkk., 2011, Yuwono, dkk., 2011). Persamaan Kubelka Munk sebagai berikut:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{S} \quad (2)$$

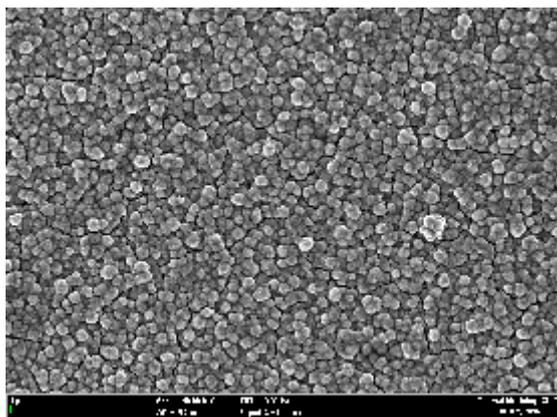
Gambar 2 merupakan hasil dari pengujian UV-Vis. Hasil E_g yang diperoleh dengan lama waktu penumbuhan 3 jam dan 5 jam adalah 3,22 eV dan 3,28 eV. Sedangkan lama waktu penumbuhan 7 jam dan 10 jam adalah 3,16 eV dan 3,29 eV. Hasil ini sesuai dengan hasil pengukuran *X-ray Diffraction* (XRD), bahwa TiO₂ yang energi gapnya >3 eV memiliki

struktur fasa anatase. Sehingga cocok diterap untuk aplikasi DSSC. Karena fasa anatase memiliki kemampuan fotoaktif yang tinggi.

Karakterisasi Morfologi

Penelitian ini menggunakan alat *Field Emission Scanning Electron Microscope* (FESEM) untuk karakterisasi dengan merek Merlin. *Software* yang digunakan untuk menganalisis datanya adalah ZEISS SUPRA 55 VP FESEM. Hasil pengukuran dari FESEM dapat diketahui bagaimana morfologi dari sampel yang telah dibuat. Pengukuran FESEM dilakukan dengan perbesaran 10.000 kali dan skalanya yang digunakan 1 μm pada sampel dengan lama waktu penumbuhan 10 jam.

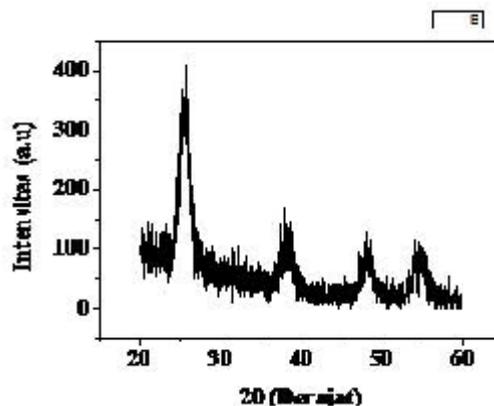
Berdasarkan Gambar 3 diketahui bahwa sifat dari morfologi nanopartikel Ru/TiO₂ adalah bersifat nanopori yang berukuran nanometer. Hasil ini sangat cocok untuk diterapkan untuk aplikasi sel surya DSSC. Karena nanopartikel yang berukuran nanometer memiliki luas permukaan per volume yang sangat besar. Sehingga akan banyak nantinya menyerap cahaya dan *dye*.



Gambar 3. Hasil FESEM Ru_{2,5} mM 10 jam perbesaran 10.000 kali.

Karakterisasi Fasa

Untuk karakterisasi fasa menggunakan alat XRD dengan merek Bruker. Alat ini digunakan untuk mengetahui fase kristal dari lapisan tipis. *Software* yang digunakan untuk analisis adalah *Diffra Suite EVA*. Puncak-puncak intensitas pada sumbu-y yang terbentuk bervariasi sepanjang nilai 2θ pada sumbu-x tertentu. Data yang diperoleh berupa nilai-nilai intensitas (I), sudut difraksi 2θ dan jarak antar bidang (d). Sudut 2θ yang digunakan pada pengukuran XRD ini yaitu 20° - 60° . Berdasarkan pengukuran (Gambar 4) dapat diketahui bahwa fasa dari Ru/TiO₂ adalah anatase. Hasil ini sesuai dengan *database* standar dari *Powder Diffraction Files* (PDF) nomor 21-1272 yang dikeluarkan oleh *International Centre Diffraction Data* (ICDD).



Gambar 4. Hasil XRD Ru2,5 mM 10 jam

Fase anatase memiliki empat puncak difraksi yaitu $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, \text{ dan } 54^\circ$, dengan puncak yang kuat adalah pada $2\theta = 25^\circ$. Nilai puncak dari sudut 2θ tersebut yaitu (101), (004), (200), dan (105). Nilai puncak 2θ dengan fasa anatase memiliki intensitas yang paling tinggi adalah kisi kristal (101) (Umar, dkk., 2014).

4. KESIMPULAN

Hasil dari variasi waktu yang dilakukan didapatkan hasil energi gap yaitu untuk lama waktu penumbuhan 3 jam adalah 3,22 eV. Waktu penumbuhan 5 jam dan 7 jam adalah 3,28 eV dan 3,16 eV. Sedangkan lama waktu penumbuhan 10 jam adalah 3,29 eV. Struktur morfologi yang didapatkan adalah bersifat nanopori dengan fasa anatase.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Pimpinan *Institute of Microengineering and Electronics (IMEN)* yang telah mengizinkan untuk melakukan penelitian di Laboratorium *Organic Printed and Electronics (OPEL)* dan Laboratorium *Nanostructure and Biomimetics*, Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM). Kakak Siti Khatijah Md Saad yang telah membimbing dan telah membagikan ilmunya selama melakukan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

1. Chen, X., dan Mao, S.S., 2007, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chemical Review*, hal 2891-2959.
2. Chigane, M., Watanabe, M., dan Shinagawa, T., 2011, Preparation of Hollow Titanium
3. Dioxide Shell Thin Films from Aqueous Solution of Ti-Lactate Complex for *Dye Sensitized Solar Cells*, *Solar Cells Dye-Sensitized Devices*, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-735-2, InTech.
4. Kumara, M.S.W., dan Gontjang P., 2012, Studi Awal Fabrikasi Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) dengan Menggunakan Ekstraksi Daun Bayam (*Amaranthus Hybridus L.*) Sebagai Dye Sensitizer dengan Variasi Jarak Sumber Cahaya pada DSSC, *Jurnal ITS*, Surabaya.
5. Roose, B., Pathak, S., Steiner, U., 2015, Doping TiO_2 for Sensitized Solar Cell, *Review Article, Chem. Soc. Rev.*, 44, 8326.
6. Saad, S.K.M., Umar, A.A., Nafisah, S., Salleh, M.M., dan Majlis, B.Y., 2013, Effect of TiO_2 Nanostructure's Shape on the DSSCs Performance, *RSM2013 Proc.* 2013, hal 402-405, Langkawi, Malaysia.

7. Shen, X., Garces, L.J., Ding, Y., Laubernds, K., Zerger, R.P., Aindow, M., Neth, E.J, Suib,
8. S.L., 2008, Behavior of H₂ Chemisorption on Ru/TiO₂ Surface and its Application in Evaluation of Ru Particle Sizes Compared with TEM and XRD Analyses, *Elsevier ScienceDirect*.
9. Timuda, G., E., Maddu, A., Irmansyah, Widiyatmoko, B., 2010, Sintesis Partikel *Nanocrystalline* TiO₂ untuk Aplikasi Sel Surya Menggunakan Metode Sonokimia, *Prosiding Pertemuan Ilmiah XXIV HFI Jateng & DIY*, hal. 104-109.
10. Umar, A.A., Nafisah, S., Saad, S.K.M., Tan, S.T., 2014, Poriferous Microtablets of Anatase TiO₂ Growth on an ITO Surface for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 122 (2014), hal 174-182.
11. Yuwono, A.H., Dhaneswara, D., Ferdiansyah, A., dan Rahman, A., 2011, Sel Surya Tersensitasi Pewarna Berbasis Nanopartikel TiO₂ Hasil Proses Sol-Gel dan Perlakuan Pasca-Hidrotermal, *Jurnal Material dan Energi Indonesia*, Vol. 01, No.03, hal 127-140, Jurusan Fisika FMIPA Universitas Padjadjaran.
12. Zhang, H. dan Banfield J.F., 2000, Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *J Phys Chem B*, vol.104, pp. 3481.
13. Zhang, Q. dan Cao, G., 2011, Nanostructured Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells, *ScienceDirect Nano Today* (2011) 6, hal 91-109.