

Sintesis Lapisan Tipis Ni *doped*-TiO₂ pada Permukaan Kaca

Margareta Caroline Harunrasjid, Anthoni Batahan Aritonang*, M. Agus Wibowo, Puji Ardiningsih, Adhitiyawardman

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Tanjungpura, Pontianak

*corresponding author: anthoni.b.aritonang@chemistry.untan.ac.id

DOI : [10.20885/ijca.vol6.iss1.art9](https://doi.org/10.20885/ijca.vol6.iss1.art9)

ARTIKEL INFO

Diterima : 22 Desember 2022

Direvisi : 07 Maret 2023

Diterbitkan : 25 Maret 2023

Kata kunci : Ni *doped*-TiO₂, Lapisan tipis, Hidrofilik, Sudut kontak, Sinar tampak

ABSTRAK

Lapisan tipis TiO₂ termodifikasi kation Ni²⁺ (Ni *doped*-TiO₂) telah disintesis dari titanium tetraisopropoksida (TTIP) dan Ni(NO₃)₂·6H₂O menggunakan metode gabungan sol-gel dan pencelupan (*dip coating*) kaca diikuti kalsinasi pada suhu 500°C selama 1 jam. Penelitian ini bertujuan mengetahui konsentrasi Ni²⁺ dan jumlah lapisan optimum untuk diaplikasikan sebagai *self-cleaning*. Analisis spektrofotometri *frontier transform infrared* (FTIR) diamati pergeseran serapan vibrasi Ti-O ke arah bilangan gelombang lebih kecil, sebagai indikasi doping kation Ni²⁺ pada struktur TiO₂ membentuk Ni-TiO₂. Karakterisasi *x-ray diffraction* (XRD) diketahui Ni-TiO₂ memiliki fasa kristal anatase dengan ukuran kristal 149,20 nm. Analisis spektrofotometri *diffuse reflectance ultraviolet-visible* (DRSUV-Vis) menunjukkan penurunan nilai energi celah pita (3,2 eV menjadi 2,22 eV). Struktur morfologi permukaan dikarakterisasi dengan metode *scanning electron microscopy* (SEM), penambahan *polyethylene glycol* (PEG) menyebabkan distribusi partikel lebih homogen dibandingkan tanpa PEG. Potensi Ni-TiO₂ sebagai *self-cleaning* diuji sifat hidrofilik permukaan melalui pengukuran sudut kontak kontak *droplet* air dan minyak kondisi diiluminasi sinar tampak.

ARTICEL INFO

Received : 22 December 2022

Revised : 07 March 2023

Published : 25 March 2023

Keywords : Ni *doped*-TiO₂, Thin film, Hydrophilic, Contact angle, Visible light.

ABSTRACT

Thin film of TiO₂ modified Ni²⁺ cationic (Ni doped-TiO₂) thin films were synthesized from titanium tetraisopropoxide (TTIP) and Ni(NO₃)₂·6H₂O using the combined sol-gel and dip coating method followed by calcination at 500°C for an hour. This study aims to determine the concentration of Ni²⁺ and the optimum number of layers for application as self-cleaning. Frontier transform infrared (FTIR) spectrophotometric analysis observed a shift in the vibration absorption peak of Ti-O towards a smaller wave number as an indication that the Ni²⁺ cationic have incorporated in the TiO₂ matrix in forming Ni-TiO₂. Based on the of x-ray diffraction (XRD) it is known that Ni-TiO₂ has anatase crystalline phase with a crystallite size of 149.20 nm. Diffuse reflectance ultraviolet-visible (DRSUV-Vis) spectrophotometry showed a decrease in the bandgap energy (3.2 eV to 2.22 eV). Surface morphological by scanning electron microscopy (SEM) method showed that the addition of polyethylene glycol (PEG) resulted in a more homogeneous distribution of particles than thin films without PEG.

The self-cleaning activity of Ni-TiO₂ was tested for surface hydrophilic properties by measuring the contact angle of water and oil droplets under visible light illumination.

1. PENDAHULUAN

Titanium dioksida (TiO₂) merupakan material semikonduktor yang efektif digunakan sebagai fotokatalis. Aktivitas fotokatalis TiO₂ aktif apabila terkena paparan cahaya yang memiliki tingkat energi sama atau lebih tinggi dari pada energi celah pita TiO₂. Spesi radikal (OH·) yang terbentuk di permukaan TiO₂ pada proses fotokatalisis dimanfaatkan dalam sistem purifikasi air, *anti-fogging*, *self-cleaning*, *self-sterilizing*, pembersihan udara dan lainnya [1]. Hal ini karena TiO₂ memiliki fotoaktivitas tinggi, stabil secara termal maupun kimia, harganya yang murah dan tidak toksik. Pelapisan permukaan dengan TiO₂ khususnya pada kaca bangunan berstruktur tinggi diharapkan dapat menggantikan penggunaan metode pembersihan konvensional memiliki resiko kecelakaan kerja dan biaya tinggi. Metode demikian masih menggunakan bantuan alat perancah, tangga, gondola dan sistem akses tali [2]. Oleh sebab itu, dibutuhkan material dengan teknologi membersihkan diri sendiri yang memberikan kemudahan dalam perawatan sehingga biaya lebih murah dan dapat menggantikan metode konvensional.

Permukaan material TiO₂ yang terpapar oleh cahaya menghasilkan pasangan elektron (e⁻) dan hole (h⁺) sehingga menyebabkan permukaan tersebut bersifat hidrofilik. Sifat hidrofilik dapat ditandai dengan ukuran sudut kontak butiran cairan terhadap suatu permukaan kurang dari 90° [3]. Pada permukaan berlapis hidrofilik, tetesan air membentuk sebaran ke permukaan yang mampu membersihkan partikel debu serta kontaminan [4]. Penurunan ukuran sudut kontak cairan oleh permukaan TiO₂ terjadi akibat proses fotokatalisis melalui paparan cahaya. Pengotor bersifat polar akan terikat oleh air sedangkan pengotor bersifat nonpolar jatuh saat berada pada permukaan hidrofilik. Pengotor nonpolar secara perlahan hancur dan pecah menjadi karbon dioksida dan air akibat dari efek fotokatalis [5].

Fotokatalis TiO₂ memiliki keterbatasan hanya aktif pada daerah sinar UV karena energi celah pita yang cukup besar yakni 3,0-3,2 eV setara dengan panjang gelombang sinar UV (≤380 nm). Untuk mengatasi keterbatasan material TiO₂ dilakukan modifikasi struktur elektron permukaan TiO₂ dengan penyisipan (doping) kation logam. Banyak publikasi telah melaporkan beberapa kation logam transisi baik digunakan sebagai dopan pada struktur kisi TiO₂. Pada penelitian ini digunakan kation logam Ni²⁺ sebagai dopan. Modifikasi lapis tipis TiO₂ menggunakan dopan Ni²⁺ bertujuan untuk menggeser daerah serapan TiO₂ ke daerah sinar tampak dengan cara menurunkan energi celah pita melalui doping kation logam. Kation Ni²⁺ memiliki ukuran jari-jari Ni²⁺ sebesar 72 pm yang tidak jauh berbeda dengan besar jari-jari Ti⁴⁺ yaitu sebesar 68 pm sehingga mampu mensubstitusi beberapa ion Ti⁴⁺ dalam kisi TiO₂ [6]. Penelitian sebelumnya [7,8], menunjukkan penambahan Ni²⁺ dapat menurunkan energi celah pita lapis tipis TiO₂ berturut-turut menjadi 2,48 eV dan 3,08 eV yang di preparasi menggunakan metode *spray coating*.

Lapisan tipis TiO₂ pada permukaan substrat padatan pada umumnya mudah mengalami pelepasan dari substrat dan terjadi keretakan pada permukaan akibat pemanasan [9]. Oleh karenanya diperlukan senyawa untuk memperkuat interaksi TiO₂ dengan matrik pendukung. Salah satu senyawa organik yang potensial untuk memperkuat interaksi lapisan tipis dengan matrik pendukung adalah polietilen glikol (PEG) [9]. Penelitian sebelumnya [4,10] melaporkan penambahan PEG pada TiO₂ menyebabkan partikelnya tersebar merata serta permukaan lapisan yang halus. Pada penelitian ini disintesis lapisan tipis Ni *doped*-TiO₂ pada permukaan kaca dengan penambahan PEG yang berfungsi sebagai template pembentukan partikel TiO₂ dipermukaan kaca. Lapisan tipis diharapkan terbentuk dari partikel Ni-*doped* TiO₂ terdistribusi homogen, terikat kuat dan stabil pada permukaan kaca. Lapisan tipis Ni *doped*-TiO₂ yang didapatkan dikarakterisasi struktur elektron, fasa kristal dan morfologi permukaan menggunakan metode yang sesuai. Aktivitas fotokatalisis lapis tipis Ni *doped*-TiO₂ dipelajari sifat hidrofilisitas permukaan melalui pengukuran sudut kontak tetesan air atau minyak pada permukaan lapisan tipis. Lapis tipis Ni

doped-TiO₂ diharapkan dapat aktif ketika diiluminasi sinar tampak, sehingga berpotensi diaplikasikan sebagai material *self-cleaning* polutan organik.

2. METODE

2.1 Bahan dan alat

Bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah titanium (IV) tetraisopropoksida (TTIP) 97% Sigma Aldrich, etanol (C₂H₅OH) p.a 97% Merck, asetil aseton 98% Merck, akuades, asam asetat (CH₃COOH) 98% Merck, minyak goreng curah, nikel(II) nitrat heksahidrat (Ni(NO₃)₂.6H₂O) Sigma Aldrich, polietilen glikol (PEG 6000), Merck dan kaca preparat ukuran 0,3x2x5 cm (*Sail brand*, China).

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan *dip coating*, *beaker glass*, *smartphone* Samsung Galaxy A52S, erlenmeyer, labu ukur, pipet tetes, pipet volume, furnace, hot plate, kaca preparat, *magnetic stirrer*, mikro pipet, neraca analitik, oven, sonikasi (Branson 3510 DTH *ultrasonicator*) berfungsi untuk memberihkan pori-pori matrik kaca, DRSUV-Visble (Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis) untuk mengukur % reflektansi, FT-IR (Shimidzu) untuk menentukan gugus fungsi molekul, SEM (Phenom Desktop ProXL) mengukur morfologi permukaan, dan XRD (Philips, X-ray 40 kV) untuk menentukan struktur fasa kristal.

2.2 Prosedure Penelitian

2.2.1 Preparasi Sol Ti(OH)_n dan PEG-Ti(OH)_n

Sol Ti(OH)_n dipreparasi dari TTIP menggunakan metode sol-gel, dengan mengacu pada metode Fatmawati dkk [11]. Larutan A siapkan terdiri dari: 2 mL asam asetat, 2 mL akuabides dan 26,5 mL etanol dimasukkan ke dalam labu refluks. Larutan B terdiri dari: 7,5 mL TTIP, 26,5 mL etanol dan 1 mL asetilaseton, dicampurkan dalam labu refluks. Ke dalam larutan B diteteskan larutan A secara perlahan 2 mL per-menit. Campuran direfluks pada 55 °C sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 2 jam. Larutan hasil refluks didiamkan selama 10 menit hingga didapatkan sol Ti(OH)_n lalu disimpan dalam botol tertutup dan siap digunakan untuk sintesis TiO₂. Sol PEG-Ti(OH)_n, dipreparasi dengan mengembangkan metode Guo [12] dengan cara menambahkan 1,5 gram (PEG) 6000 ke dalam sol Ti(OH)_n dalam labu refluks pada suhu 55°C sambil diaduk selama 30 menit.

2.2.2 Preparasi Sol Ni-Ti(OH)_n dan Ni-PEG-Ti(OH)_n

Sol Ni-Ti(OH)_n dipreparasi secara *in-situ* sol-gel mengacu dengan memodifikasi metode Ubolchollakhat dkk [13]. Padatan Ni(NO₃)₂.6H₂O dilarutkan dalam akuades (konsentrasi 0,25; 0,5; 1,0; dan 1,5 (%b/v)). Larutan Ni(NO₃)₂.6H₂O sebanyak 10 mL diteteskan secara perlahan ke dalam labu refluks yang berisi sol Ti(OH)_n sambil diaduk 50°C selama 30 menit, kemudian didiamkan hingga diperoleh sol Ni-Ti(OH)_n. Perlakuan sama dilakukan terhadap sol dimasukkan ke sol PEG-Ti(OH)_n hingga dihasilkan sol Ni-Ti(OH)_n/PEG.

2.2.3 Pembuatan Lapisan Tipis TiO₂ atau Ni *doped*-TiO₂ pada Permukaan Kaca

Kaca dibersihkan dengan detergen dan dibilas dengan akuades, lalu disonikasi berturut-turut dalam aseton, etanol dan akuades selama 10 menit, kemudian dikeringkan menggunakan *hair dryer*. Kaca dikeringkan dan siap dilapisi dengan TiO₂ atau Ni *doped*-TiO₂ menggunakan sol Ti(OH)_n, Ni-Ti(OH)_n atau Ni-Ti(OH)_n/PEG dengan metoda pencelupan (*dip-coating*). Sebanyak 30 mL sol Ni-Ti(OH)_n ditempatkan di dalam beaker gelas, kemudian dicelupkan kaca preparat dan dibiarkan selama 10 menit sambil diaduk. Kaca diangkat secara perlahan (1 cm/menit), lalu dikeringkan pada suhu ruang hingga terbentuk lapisan amorfous Ni-Ti(OH)_n. Kaca yang terlapisi dikeringkan dalam oven suhu 80°C selama 10 menit, kemudian dilakukan pengulangan pencelupan pada variasi lapisan 1,3 dan 5 kali, lalu dikeringkan dalam oven, dilanjutkan proses kalsinasi suhu 500°C selama 1 jam hingga dihasilkan lapisan tipis Ni-TiO₂. Perlakuan yang sama dilakukan untuk sol Ti(OH)_n dan Ni-Ti(OH)_n/PEG menghasilkan lapisan tipis TiO₂ dan Ni-TiO₂/PEG.

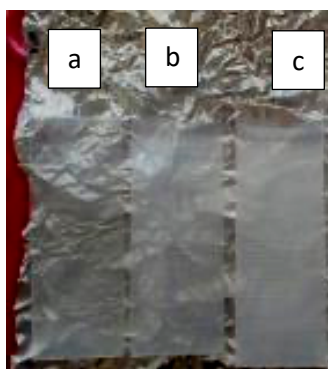
2.2.4 Pengukuran Sudut Kontak

Sudut kontak tetesan 10 μl akuades atau minyak pada permukaan lapisan tipis TiO_2 , Ni-TiO_2 , TiO_2/PEG dan $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEG}$ kondisi diiradiasi sinar tampak LED 20 watt selama 1 jam, dalam wadah reaktor berupa kotak kayu, mengacu metoda Barmeh dkk [7]. Dilakukan juga pengukuran sudut kontak tanpa diiradiasi sinar tampak sebagai kontrol. Pengukuran sudut kontak dilakukan menggunakan smartphone Samsung A52S dengan posisi sampel dan kamera berjarak 10 cm. Data hasil pengukuran dianalisa menggunakan *Image-J Software*.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sebelum proses pelapisan, kaca preparat dibersihkan menggunakan akuades dan deterjen untuk menghilangkan pengotor yang menempel di permukaan kaca, sonikasi selama 10 menit dalam 10 mL berturut-turut aseton, etanol dan akuades. Sonikasi bertujuan untuk menghilangkan pengotor yang masih menempel pada pori-pori permukaan kaca [15]. Penggunaan aseton, etanol dan akuades didasarkan pada sifat kepolaran pengotor berupa senyawa organik, lemak dan debu debu dipermukaan kaca [16]. Prekursor TTIP digunakan sebagai sumber TiO_2 yang dilarutkan didalam etanol dan terhidrolisis oleh akuades dengan bantuan asam asetat. Penambahan asetilaseton sebagai agen pengkelat mencegah terjadinya aglomerasi akibat dari sifat larutan TTIP yang bersifat higroskopis. Sintesis menghasilkan sol $\text{Ti}(\text{OH})_n$ berwarna putih susu. Penambahan PEG sebagai *template* ditambahkan ke dalam sol $\text{Ti}(\text{OH})_n$ sambil diaduk selama 1 jam membentuk sol $\text{PEG-Ti}(\text{OH})_n$.

Kedalam sol PEG ditambahkan bersamaan dengan PEG ke dalam sol $\text{Ti}(\text{OH})_n$ campuran hidrolisis saat sintesis akan mengadsorpsi molekul PEG secara eksotermis pada oligomer $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$ membentuk ikatan hidrogen [14]. Proses selanjutnya, TTIP akan dihidrolisis dan berinteraksi dengan PEG membentuk komposit anorganik/polimer [12]. Pelapisan permukaan kaca dilakukan dengan cara membasahi permukaan dengan cara pencelupan menggunakan perangkat *dip coating* secara vertikal. Ketika sampel kaca yang dcelupkan diangkat secara perlahan (1 cm/menit), lalu dikeringanginkan menyebabkan kondensasi hingga membentuk gel dipermukaan kaca [17]. Selanjutnya kaca dikeringkan dalam oven suhu 80°C untuk menguapkan sisa pelarut yang masih tertinggal di permukaan. Pencelupan diulangi kembali dengan variasi lapisan 1, 3 dan 5 kali kemudian dikeringkan dalam oven seperti perlakuan sebelumnya hingga membentuk lapisan amorfous.



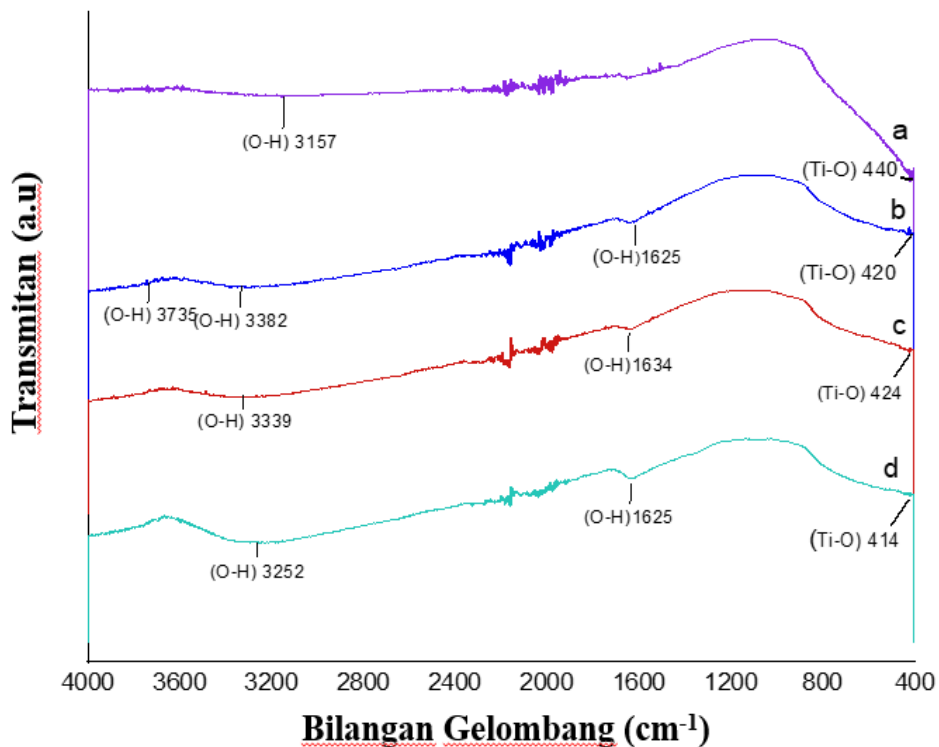
Gambar 1. Lapisan tipis TiO_2 pada permukaan kaca, variasi: (a). 1x ; (b.) 3x ; dan (c.) 5x pelapisan

Lapisan amorfous dikalsinasi pada suhu 500°C menyebabkan penyusunan ulang ikatan Ti-O-Ti dan Ti-O-Ni dimana terjadi kompetisi antara beberapa kation Ni^{2+} dan Ti^{4+} untuk berikatan dengan atom O, menggantikan beberapa kation Ti^{4+} bergabung dalam struktur Ti-O [6]. Pada saat yang bersamaan terjadi pertumbuhan kristal membentuk rantai polimer Ni-O-Ti [19]. Senyawa PEG yang ditambahkan pada sol $\text{Ti}(\text{OH})_n$ dan $\text{Ni-Ti}(\text{OH})_n$, selanjutnya proses pengeringan pada suhu 100°C dalam oven berubah membentuk gel yang menempel di permukaan kaca membentuk template. Ketika proses kalsinasi, menyebabkan molekul-molekul menguap dari dan meninggalkan pori-pori permukaan kaca, sehingga lapisan tipis Ni doped-TiO_2 akan menempel kuat dipermukaan

kaca [12]. Pada saat yang bersamaan terjadi transformasi fasa amorfous menjadi kristal TiO_2 . Lapisan tipis TiO_2 yang dihasilkan ditampilkan pada Gambar 1. Secara visual dapat dilihat bahwa semakin banyak lapisan maka semakin tidak transparan dan menyebabkan penetrasi cahaya semakin sulit.

3.1 Karakterisasi

3.1.1 Spektrofotometer Transform Infra Red (FTIR)

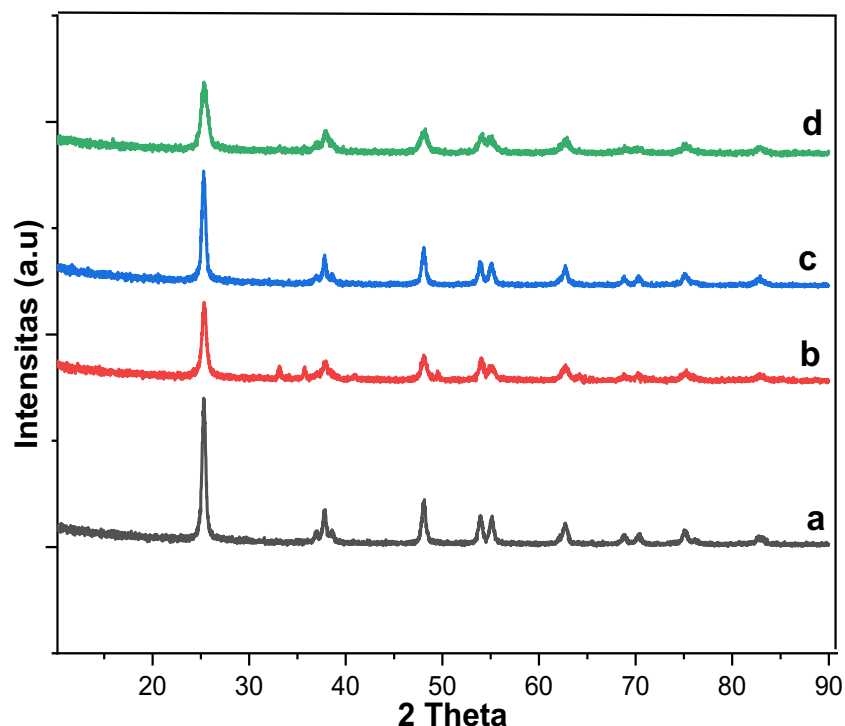


Gambar 2. Spektra FTIR Lapis Tipis: a. TiO_2 , b. Ni doped-TiO_2 , c. TiO_2/PEG (setelah kalsinasi) dan d. $\text{Ni doped-TiO}_2/\text{PEG}$ (setelah kalsinasi)

Karakterisasi spektrofotometri FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus yang terdapat pada sampel TiO_2 , Ni doped-TiO_2 , TiO_2/PEG dan $\text{Ni doped-TiO}_2/\text{PEG}$ setelah perlakuan kalsinasi. yang dapat menjadi bukti keberhasilan sintesis yang ditampilkan pada Gambar 2. Spektrum TiO_2 memperlihatkan puncak serapan pada bilangan gelombang 440 cm^{-1} merupakan karakteristik vibrasi Ti-O, sesuai dengan yang dilaporkan peneliti terdahulu [14,19,21]. Puncak serapan Ni doped-TiO_2 tidak tampak. Namun demikian penggabungan Ni kedalam matrik TiO_2 , menyebabkan pergeseran puncak serapan Ti-O ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil. Hal ini merupakan indikasi dopan Ni^{2+} tersubstitusi ke dalam struktur TiO_2 membentuk ikatan Ti-O-Ni. Vibrasi Ti-O-Ni membutuhkan energi yang lebih kecil dibandingkan dengan vibrasi ikatan Ti-O-Ti [22]. Kedua spektra tersebut tidak memperlihatkan puncak serapan. Hal ini merupakan indikasi interaksi PEG dengan permukaan TiO_2 yang disebabkan hilangnya PEG setelah proses kalsinasi. Molekul PEG terdekomposisi saat proses kalsinasi mulai suhu di $350\text{ }^\circ\text{C}$ sehingga terlepas dari struktur TiO_2 [23-26]. Menurut Ren dkk [27], puncak serapan pada bilangan gelombang 1625 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk O-H. Pada sampel TiO_2/PEG dan $\text{Ni doped-TiO}_2/\text{PEG}$ diamati puncak serapan pada bilangan gelombang 1634 cm^{-1} dan 1625 cm^{-1} . Spektra TiO_2 menunjukkan serapan pada bilangan gelombang 3389 cm^{-1} dan 3750 cm^{-1} yang merupakan karakteristik dari vibrasi ulur O-H. Vibrasi ulur O-H pada spektra Ni-TiO_2 muncul pada bilangan gelombang 3382 cm^{-1} dan 3735 cm^{-1} . Spektra TiO_2/PEG dan $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEG}$ muncul pada bilangan gelombang 3339 cm^{-1} dan

3252 cm^{-1} . Berdasarkan penelitian ^[30], rentang bilangan gelombang $3400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ merupakan karakteristik dari vibrasi ulur O-H. Vibrasi O-H terbentuk karena adanya penyerapan molekul air.

3.1.2 X-Ray Diffraction (XRD)



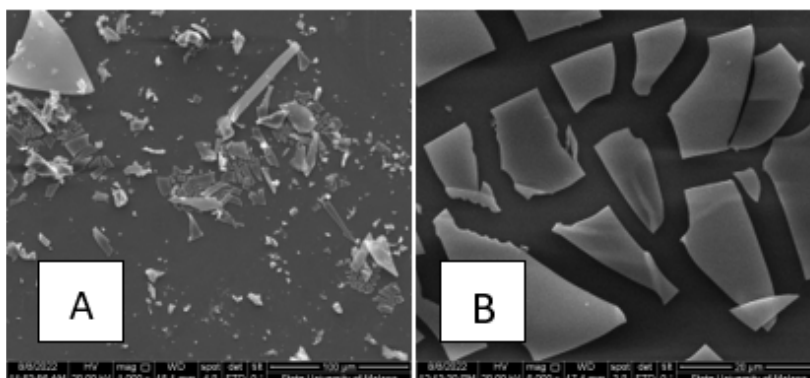
Gambar 3. Difraktogram dari Fotokatalis (a). TiO_2 ; (b). Ni-TiO_2 ; (c). TiO_2/PEG (setelah kalsinasi) (d). $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEG}$ (setelah kalsinasi)

Hasil sintesis ditampilkan pada Gambar 3. Karakterisasi XRD dilakukan pada radiasi $\text{Cu-K}\alpha$ sudut 2θ dengan rentang sudut sebesar $5\text{-}90^\circ$ serta panjang gelombang (λ) X-Ray sebesar $0,15406\text{ nm}$. Pola difraktogram mempunyai 3 puncak dengan intensitas tertinggi pada sudut 2θ $25,29^\circ$, sudut $37,87^\circ$, dan sudut $48,14^\circ$ untuk TiO_2 sudut 2θ $25,34^\circ$, sudut $37,96^\circ$, dan sudut $48,07^\circ$ untuk Ni-TiO_2 . Sudut 2θ $25,27^\circ$, sudut $37,81^\circ$ dan sudut $48,09^\circ$ untuk TiO_2/PEG serta sudut 2θ $25,31^\circ$, sudut $37,82^\circ$ dan sudut $48,24^\circ$ $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEG}$ telah sesuai dengan JCPDS No. 21-1272 yang memiliki fasa kristal anatase. Ukuran kristal TiO_2 , Ni-TiO_2 , TiO_2/PEG , dan $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEG}$ diperoleh berdasarkan perhitungan menggunakan persamaan *Debye-Scherrer* (persamaan) dari nilai sudut 2θ dan nilai *Full Width at Half Maximum* (FWHM). Hasil perhitungan ukuran kristal TiO_2 , Ni-TiO_2 , TiO_2/PEG , dan $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEG}$ yang diperoleh berturut-turut sebesar $193,26$, $149,20$, $180,80$, dan $102,45\text{ nm}$. Beberapa penelitian sebelumnya menyatakan bahwa perubahan ukuran kristal TiO_2 menjadi lebih kecil setelah dimodifikasi dengan dopan yang dapat diasumsikan terjadi substitusi kation Ni^{2+} . Hal ini terjadi karena adanya dopan Ni^{2+} menghambat pertumbuhan kristal TiO_2 [8,31,32].

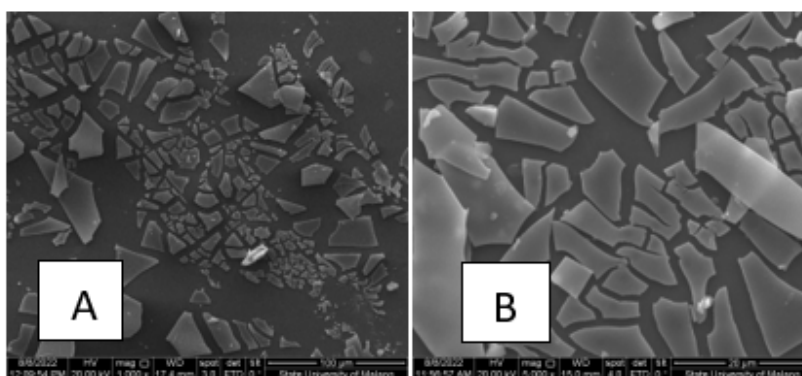
3.1.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Analisa morfologi sampel fotokatalis lapis tipis Ni-TiO_2 dan $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEG}$ (setelah kalsinasi) dilakukan dengan menggunakan SEM. Analisa morfologi dilakukan dengan pembesaran 1.000 dan 5.000 kali seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4 dan Gambar 5. Berdasarkan hasil yang

diperoleh pada morfologi fotokatalis lapis tipis Ni-TiO₂ menunjukkan distribusi partikel TiO₂ dan dopan Ni²⁺ kurang homogen dan membentuk aglomerat. Citra Ni-TiO₂ memperlihatkan adanya keretakan. Distribusi partikel pada fotokatalis lapis tipis Ni-TiO₂/PEG (setelah kalsinasi) lebih homogen dibandingkan partikel fotokatalis lapis tipis Ni-TiO₂.



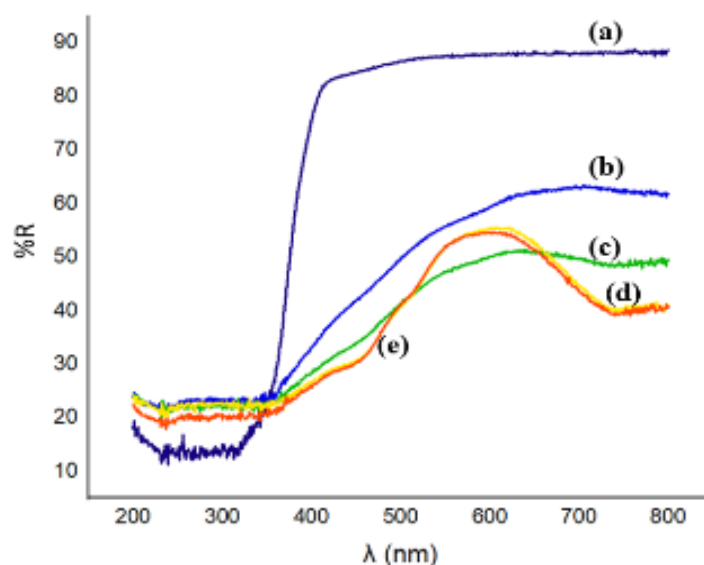
Gambar 4. Morfologi Permukaan Ni-TiO₂ dengan Perbesaran 1000x(A) dan 5000x(B)



Gambar 5. Morfologi Permukaan Ni-TiO₂/PEG (setelah kalsinasi) dengan Perbesaran 1.000x(A) dan 5.000x(B)

3.1 4 Diffuse reflectance spectra UV-Visible (DRS UV-Vis)

Karakterisasi menggunakan DRS UV-Vis bertujuan untuk mengetahui nilai energi celah pita fotokatalis yang telah disintesis. Analisis DRS UV-Vis menggunakan panjang gelombang pada rentang 200-800 nm. Hasil analisis DRS UV-Vis pada sampel TiO₂ dan TiO₂ terdoping kation Ni²⁺ dengan variasi konsentrasi 0,25%, 0,5%, 1,0% dan 1,5%(b/v) dapat dilihat pada Gambar 6. Berdasarkan Gambar 6, dapat diamati adanya perubahan persentase reflektansi (%R) terhadap panjang gelombang (λ) pada fotokatalis TiO₂ yang memiliki daerah serapan sinar UV ($\lambda < 400$ nm) sedangkan fotokatalis TiO₂ terdoping Ni²⁺ memiliki daerah serapan sinar tampak ($\lambda \pm 400-600$ nm). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan dopan Ni²⁺ pada struktur TiO₂ dapat menyebabkan pergeseran daerah serapan ke sinar tampak. Modifikasi TiO₂ menggunakan dopan Ni²⁺ cenderung menurunkan energi celah pita seiring dengan meningkatnya variasi konsentrasi dopan yang ditunjukkan oleh Tabel 1. Penambahan dopan dengan konsentrasi dopan Ni²⁺ 0,25%, 0,5%, 1,0% dan 1,5% pada struktur TiO₂ menurunkan energi celah pita dari 3,33 eV menjadi 2,67; 2,5; 2,0 dan 2,22 eV sehingga dapat disimpulkan bahwa dopan Ni²⁺ berperan dalam penurunan energi celah pita. Hal ini didukung oleh beberapa penelitian [20][7] yang menyatakan bahwa penambahan dopan Ni pada struktur TiO₂ dengan metode sol gel dengan suhu kalsinasi 500 °C dan 550 °C menyebabkan penurunan energi celah pita menjadi 2,00 eV dan 2,48 eV.



Gambar 6. Spektra reflektansi %R versus λ (nm) sampel: (a). TiO_2 , (b). 0,25%Ni- TiO_2 (c). 0,5%Ni- TiO_2 (d). 1,0%Ni- TiO_2 (e). 1,5%Ni- TiO_2

TABEL I. Perbandingan energi celah pita serta serapan TiO_2 dan Ni- TiO_2 0,25%; 0,5%; 1,0%; 1,5%

Fotokatalis	Energi Celah Pita (eV)	Panjang Gelombang (nm)
TiO_2	3,33	376,6
Ni- TiO_2 0,25% (b/v)	2,67	464,7
Ni- TiO_2 0,5% (b/v)	2,50	496,3
Ni- TiO_2 1,0% (b/v)	2,00	620,4
Ni- TiO_2 1,5% (b/v)	2,22	558,9

3.1.5 Pengukuran Sudut Kontak

Fotokatalis lapis tipis TiO_2 , Ni- TiO_2 , TiO_2/PEG , dan Ni- TiO_2/PEG dianalisis kemampuan *self-cleaning* melalui pengukuran sudut kontak yang ditentukan oleh hidrofilisitas permukaan fotokatalis lapis tipis terhadap sudut kontak tetesan cairan.

TABEL II. Sudut Kontak Lapis Tipis TiO_2 terhadap Tetesan Air

Sampel	Sudut Kontak ($^\circ$)			
	0 mnt	20 mnt	40 mnt	60 mnt
K1P	39,76	38,16	33,38	25,90
K3P	39,39	33,47	26,84	22,64
K5P	39,05	32,34	23,51	21,65

Menurut penelitian Hossain *et al*, 2022 [4], kaca polos (tanpa fotokatalis) memiliki sudut kontak sebesar 45° . Penambahan TiO_2 memberikan pengaruh terhadap penurunan sudut kontak seperti yang dapat dilihat pada Tabel 2. Sudut kontak lapis tipis TiO_2 terhadap tetesan air pada substrat kaca di bawah penyinaran cenderung menurun seiring dengan bertambahnya jumlah pencelupan.

Hal tersebut menunjukkan semakin banyak jumlah pelapisan TiO₂ pada substrat kaca maka semakin banyak gugus hidroksil yang terbentuk menyebabkan permukaan TiO₂ bersifat hidrofilik. Permukaan yang bersifat hidrofilik ditandai dengan terbentuknya sudut kontak di bawah 90° [3]. Penurunan sudut kontak terbesar terdapat pada lapis tipis TiO₂ dengan jumlah pelapisan sebanyak 5 kali. Banyaknya jumlah pelapisan menyebabkan ukuran butir kristal TiO₂ yang terbentuk semakin kecil sehingga dapat mempengaruhi luas permukaan untuk menyerap polutan organik [33].

TABEL III. Sudut Kontak Lapis Tipis Ni-TiO₂

Sampel	Sudut Kontak (°)			
	0 menit	20 menit	40 menit	60 menit
0Ni-TiO ₂	39,05	32,34	23,51	21,65
0,25Ni-TiO ₂	33,61	31,23	30,29	29,00
0,5Ni-TiO ₂	31,08	30,57	28,89	23,56
1,0Ni-TiO ₂	32,50	31,90	31,62	30,38
1,5Ni-TiO ₂	30,65	30,45	24,36	23,67

Pengukuran sudut kontak lapis tipis Ni-TiO₂ terhadap tetesan air di bawah iluminasi sinar tampak dengan variasi konsentrasi dopan Ni²⁺ ditunjukkan pada Tabel 3. Berdasarkan tabel tersebut, penurunan sudut kontak fotokatalis lapis tipis Ni-TiO₂ terjadi pada penyinaran menit ke-20. Penurunan sudut kontak disebabkan oleh penambahan dopan Ni²⁺ pada struktur TiO₂ sehingga menghasilkan gugus hidroksil dan kekosongan oksigen di permukaan yang meningkatkan hidrofilisitas lapis tipis TiO₂ yang didoping Ni²⁺ [34]. Peningkatan sudut kontak terjadi pada menit ke-40 dan ke-60. Peningkatan sudut kontak dapat terjadi karena penyinaran tidak berlangsung secara kontinu sehingga kemampuan sinar tampak untuk mengaktifkan TiO₂ terdoping Ni menurun. Pengukuran sudut kontak terendah terdapat pada fotokatalis lapis tipis Ni-TiO₂ dengan konsentrasi dopan 1,5%b/v yang disinari selama 20 menit yakni sebesar 30,45°.

TABEL IV. Sudut Kontak Lapis Tipis TiO₂/PEG dan Ni-TiO₂/PEG

Sampel	Sudut Kontak (°)			
	0 menit	20 menit	40 menit	60 menit
PEGNi0	36,89	35,69	29,71	25,57
PEGNi0.25	34,52	32,11	31,47	31,35
PEGNi0.5	38,41	37,18	30,91	29,50
PEGNi1.0	38,24	37,68	31,98	27,33
PEGNi1.5	35,77	35,34	34,54	26,44

Pengukuran sudut kontak lapis tipis Ni-TiO₂/PEG terhadap tetesan air di bawah iluminasi sinar tampak dengan variasi konsentrasi dopan Ni ditunjukkan pada Tabel 4. Berdasarkan tabel tersebut, penurunan sudut kontak fotokatalis lapis tipis Ni-TiO₂/PEG terjadi pada penyinaran menit ke-20. Penurunan sudut kontak oleh PEG terjadi karena penambahan jumlah gugus hidroksil dalam lapis tipis TiO₂ meningkat sehingga mampu menyerap lebih banyak molekul air dan meningkatkan gugus OH di permukaan lapis tipis. Gugus OH ini terdiri dari molekul ikatan hidrogen dan air yang dengan mudah menyebar ke permukaan lapis tipis [35]. Peningkatan sudut kontak terjadi pada menit ke-40 dan ke-60. Sudut kontak yang meningkat ini dapat terjadi karena penyinaran tidak berlangsung secara kontinu sehingga kemampuan sinar tampak untuk mengaktifkan TiO₂ terdoping Ni menurun. Pengukuran sudut kontak terendah terdapat pada fotokatalis lapis tipis Ni-TiO₂/PEG dengan konsentrasi dopan 0,25%b/v yang disinari selama 20 menit yakni sebesar 32,11°.

Pengukuran sudut kontak lapis tipis TiO₂, Ni-TiO₂, TiO₂/PEG dan Ni-TiO₂/PEG terhadap tetesan air dan minyak ditunjukkan pada Tabel 5. Berdasarkan Tabel 5 tersebut, diperoleh sudut kontak air pada lapis tipis TiO₂, Ni-TiO₂, TiO₂/PEG dan Ni-TiO₂/PEG sebesar 39,05°-20,65°, 33,75°-26,78°, 36,89°-25,57° dan 35,77°-26,44° sedangkan sudut kontak minyak masing-masing

sebesar $34,94^{\circ}$ - $25,55^{\circ}$, $35,70^{\circ}$ - $28,91^{\circ}$, $35,40^{\circ}$ - $29,23^{\circ}$, dan $31,23^{\circ}$ - $30,4^{\circ}$. Menurut hasil pengukuran sudut kontak tersebut, sudut kontak minyak mengalami penurunan sama halnya dengan sudut kontak air. Keempat sampel lapis tipis dapat berpengaruh terhadap cairan non-polar sehingga lapis tipis tidak hanya memiliki sifat hidrofilik tetapi juga bersifat amfifilik setelah penyinaran. Sifat amfifilik menyebabkan permukaan dapat menyerap cairan polar maupun non-polar [36].

TABEL V. Sudut Kontak Lapis Tipis Air dan Minyak Terhadap Lapis Tipis TiO_2 , Ni-TiO_2 , TiO_2/PEG dan $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEG}$

Sampel	Sudut Kontak ($^{\circ}$)			
	Air		Minyak	
	Sebelum Penyinaran	Sesudah Penyinaran	Sebelum Penyinaran	Sesudah Penyinaran
TiO_2	39,05	20,65	34,94	25,55
Ni-TiO_2	31,17	23,56	33,75	26,78
TiO_2/PEG	36,89	25,57	35,40	29,23
$\text{Ni-TiO}_2/\text{PEG}$	35,77	26,44	31,23	30,40

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil dan pembahasan yang telah diuraikan dapat disimpulkan bahwa fotokatalis Ni-TiO_2 yang disintesis menggunakan metode sol-gel telah berhasil dilakukan. Hasil sintesis yang diperoleh berupa Ni-TiO_2 yang diimmobilisasi pada permukaan kaca. Berdasarkan hasil analisis menggunakan FTIR pergeseran serapan Ti-O ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil dopan mengindikasikan adanya dopan Ni^{2+} tersubstitusi ke struktur TiO_2 . Karakterisasi UV-Vis/DRS menunjukkan bahwa doping Ni dengan variasi konsentrasi sebesar 1% pada TiO_2 memiliki nilai energi celah pita terkecil sebesar 2,00 eV. Fotokatalis yang dihasilkan memiliki struktur fase anatase dengan ukuran kristal 102,45-193,26 nm. Fotokatalis lapis tipis Ni-TiO_2 memiliki permukaan bersifat hidrofilik dan amfifilik.

Ucapan Terima Kasih

Terimakasih kepada Dekan FMIPA Untan yang telah memfasilitasi penggunaan laboratorium kimia anorganik FMIPA untuk pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] A. O. Ibadon and O. Fitzpatrick, "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications", *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 189-218, 2013.
- [2] Pardyani dan Modjo, "Keselamatan dan Kesehatan Kerja, Penilaian Resiko", Universitas Indonesia, 2014.
- [3] D. Ahmad, I. van den Boogaert, J. Miller, R. Presswell, and H. Jouhara, "Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 40, no. 22, pp. 2686-2725, 2018.
- [4] M. N. Hossain, S. J. Lee, and C. L. Kim, "Fabrication of TiO_2 -KH550-PEG Super-Hydrophilic Coating on Glass Surface without UV/Plasma Treatment for Self-Cleaning and Anti-Fogging Applications", *Materials*, vol. 15, no. 9, pp. 3292, 2022.
- [5] R. Fateh, R. Dillert, and D. Bahnemann, "Self-cleaning coatings on polymeric substrates", *Self-cleaning coatings: Structure, fabrication and application*, pp. 142-165, 2016.
- [6] P. Soni, V. V. S. Murty, and K. K. Kushwaha, "The effect of Ni^{2+} ions on energy band gap of TiO_2 nanoparticles for solar cell applications", *J. Nanosci. Nanoeng. Appl.*, vol. 8, no. 2, pp. 69-74, 2018.

- [7] A. Barmeh, M. Nilforoushan, and S. Otroj, "Wetting and photocatalytic properties of Ni-doped TiO₂ coating on glazed ceramic tiles under visible light", *Thin Solid Films*, vol. 666, pp. 137-142, 2018.
- [8] P. Kongsong, W. Jantaporn, and M. Masae, "Enhanced photocatalytic activity of Ni doped TiO₂ nanowire-nanoparticle hetero-structured films prepared by hydrothermal and sol-gel methods", *Surface and Interface Analysis*, vol. 52, no. 8, pp. 486-492, 2019.
- [9] T. Miki, K. Nishizawa, K. Suzuki, and K. Kato, "Preparation of thick TiO₂ film with large surface area using aqueous sol with poly (ethylene glycol)", *Journal of materials science*, vol. 39, no. 2, pp. 699-701, 2004.
- [10] N. Anuar and D. Dahyunir, "Pengaruh Jenis Larutan Terhadap Morfologi dan Energi Gap Lapisan TiO₂ yang Dideposisi dengan Metode Spincoating", *Jurnal Fisika Unand*, vol. 5, no. 3, pp. 228-232, 2016.
- [11] D. Fatmawati and A. B. Aritonang, "Sintesis dan Karakterisasi TiO₂-Kaolin menggunakan metode Sol-Gel", *Jurnal Kimia Khatulistiwa*, vol. 8, no. 2, 2019.
- [12] B. Guo, Z. Liu, L. Hong, and H. Jiang, "Sol gel derived photocatalytic porous TiO₂ thin films", *Surface and Coatings Technology*, vol. 198, pp. 24-29, 2005.
- [13] K. Ubolchollakhat, L. Sikong, and W. Sangchay, "Effect Ni-Doped on Surface of Titaniumdioxide Thin Film", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 10, no. 4, pp. 1469 – 1473, 2015.
- [14] I. Petrik, E. Frolova, A. Turchin, N. Smirnova, and A. Eremenko, "Design of titania porous films controlled by precursors' viscosity for photocatalytic application", *Research on Chemical Intermediates*, vol. 45, no. 8, pp. 4113-4120, 2019.
- [15] W. Anggriawan and F. Kurniawan, "Fabrikasi Alat Ukur Sudut Kontak Dual Channel untuk Mengetahui Sifat Polaritas Suatu Bahan", *Jurnal Sains dan Seni ITS*, vol. 4, no. 1, pp. C25-C28, 2015.
- [16] A. B. A. Aldrianti and I. Syahbanu, "Sintesis TiO₂ /Ti Terdoping Logam Fe³⁺ Menggunakan Metode Anodisasi dengan Bantuan Sinar Tampak", *Jurnal Kimia Khatulistiwa*, vol. 8, no. 3, 2020.
- [17] H. Sanjaya, S. Arief, and A. Alif, "Pembuatan Lapisan Tipis TiO₂ Pada Plat Kaca Dengan Metoda Dip-Coating Dan Uji Aktivitas Fotokatalisnya Pada Air Gambut", *Jurnal Sainstek*, vol. 7, no. 01, 2013.
- [18] J. Yang, H. Bai, Q. Jiang, and J. Lian, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-carbon-doped TiO₂ films obtained by heating TiO₂ gel-film in an ionized N₂ gas", *Thin Solid Films*, vol. 51, no. 8, pp. 1736-1742, 2008.
- [19] A. B. Aritonang, Y. K. Krisnandi, and J. Gunlazuardi, "Modification of TiO₂ nanotube arrays with N doping and Ag decorating for enhanced visible light photoelectrocatalytic degradation of methylene blue", *International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 234-241, 2018.
- [20] J. Yang, H. Bai, Q. Jiang, and J. Lian, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-carbon-doped TiO₂ films obtained by heating TiO₂ gel-film in an ionized N₂ gas", *Thin Solid Films*, vol. 51, no. 8, pp. 1736-1742, 2008.
- [21] S. Priatmoko, E. Widhiastuti, N. Widiarti, D. Subagja, "Synthesis of Ni/NiO-TiO₂ using sol-gel method and its activity in blue methylene degradation", *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1918, no. 3, pp. 032013, 2021.
- [23] D. C. Hermawan, T. Haryati, and E. Supriyanto, "Pengaruh Pelarut dan Ukuran Template Terhadap Struktur TiO₂ (Effect of Solvent and Template Size on the Structure TiO₂)", *Berkala Sainstek*, vol. 2, pp. 91-93, 2017.
- [24] A. Azani, D. S. C. Halin, K. A. Razak, M. M. Al Bakri, M. Salleh, N. Mahmed, and L. Kaczmarek, "Effect of polyethylene glycol and sodium dodecyl sulphate on microstructure and self-cleaning properties of graphene oxide/TiO₂ thin film", *Jurnal Tribologi*, vol. 26, pp. 92-100, 2020.
- [25] S. J. Bu, Z. G. Jin, X. X. Liu, L. R. Yang, and Z. J. Cheng, "Synthesis of TiO₂ porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 5, pp. 673-679, 2005.
- [26] R. S. Sonawane, B. B. Kale, and M. K. Dongare, "Preparation and photo-catalytic activity of Fe TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 85, no. 1, pp. 52-57, 2004.

- [27] X. Ren, F. Xu, Z. Peng, Q. Chi, W. Li, J. Wang, and P. Gao, "Boosting visible light driven hydrogen production: Bifunctional interface of Ni(OH)₂/Pt cocatalyst on TiO₂", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 33, pp. 16614-16621, 2020.
- [28] S. Singh, I. C. Maurya, P. Srivastava, and L. Bahadur, "Synthesis of nanosized TiO₂ using different molecular weight polyethylene glycol (PEG) as capping agent and their performance as photoanode in dye-sensitized solar cells", *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 24, no. 10, pp. 2395-2403, 2020.
- [29] D. Tekin, D. Birhan, and H. Kiziltas, "Thermal, photocatalytic, and antibacterial properties of calcinated nano-TiO₂/polymer composites", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 251, no. 123067, 2020.
- [30] E. Clarissa, A. Adhityawarman, and A. B. Aritonang, "Synthesis of Co (II)-TiO₂/Kaolinite as a Antibacterial Escherichia coli Under Visible Light", *Indonesian Journal of Pure and Applied Chemistry*, vol. 4, no. 3, pp. 124-131, 2021.
- [31] M. M. Haque, A. Khan, K. Umar, N. A. Mir, M. Muneer, T. Harada, and M. Matsumura, "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of visible light induced Ni-doped TiO₂", *Energy and Environment Focus*, vol. 2, no. 1, pp. 73-78, 2013.
- [32] S. Priatmoko, D. Subagja, and N. Widiarti, "Sintesis Ni- TiO₂ Dan NiO- TiO₂ Dan Aktivasnya Dalam Degradasi Metilen Biru", *Indonesian Journal of Chemical Science*, vol. 6, no. 1, pp. 27-33, 2017.
- [33] N. Mufti, I. K. Laila, and A. Fuad, "The effect of TiO₂ thin film thickness on self-cleaning glass properties", *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 853, no. 1, pp. 012035, 2017.
- [34] S. D. Sharma, D. Singh, K. K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S. C. Jain, and C. P. Sharma, "Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst", *Applied Catalysis A: General*, vol. 314, no. 1, pp. 40-46, 2006.
- [35] A. A. M. Rahmati, S. F. Shayesteh, and H. F. Shayesteh, "Effect of synthesis conditions on the structural, photocatalic, and self-cleaning properties of TiO₂ nanoparticles", *Physics of the Solid State*, vol. 62, no. 1, pp. 120-130, 2020.
- [36] J. Chen and C. S. Poon, "Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications", *Building and environment*, vol. 44, no. 9, pp. 1899-1906, 2009.