

Preparasi dan Karakterisasi Komposit TiO₂/Metakaolin Teraktivasi KOH dalam Upaya Menurunkan Energi Celah Pita pada Anoda TiO₂

Wahyu Febri Ramadhy, Winda Rahmalia*, Thamrin Usman

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura, Jl. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi Pontianak 78124

*Email : winda.rahmalia@chemistry.untan.ac.id

(Diterima 9 Oktober 2019; Disetujui 29 Mei 2020; Dipublikasikan 16 September 2020)

Abstrak

TiO₂ (titanium dioksida) merupakan satu di antara material semikonduktor yang banyak dipelajari karena sifat optik dan elektroniknya yang baik. Secara struktur, TiO₂ mempunyai tiga fase kristal yaitu *anatase*, *rutile*, dan *brookite*. Dari ketiga fase tersebut, anatase lebih diminati untuk fotokatalisis. Namun, energi celah pita (*band gap*) dari fase ini (3,2 eV) sedikit lebih besar daripada fase rutile (3,0 eV) sehingga diperlukan perlakuan lebih lanjut untuk menurunkan energi celah pita material ini. Dalam penelitian ini, telah dilakukan sintesis komposit TiO₂ dengan variasi penambahan metakaolin teraktivasi KOH (MK-OH) menggunakan metode sol-gel. Sifat fundamental yang meliputi gugus fungsi dan energi celah pita dari komposit TiO₂/MK-OH juga dikaji. Berdasarkan hasil analisis *x-ray diffraction* (XRD) dan *x-ray fluorescence* (XRF) dari MK-OH yang digunakan dalam penelitian ini, diketahui adanya puncak difraksi pada $2\theta = (12,34^\circ; 20,85^\circ; 25,52^\circ; 26,59^\circ)$ yang menunjukkan kandungan mineral kaolinit dan kuarsa dengan rasio Si/Al sebesar 1,614. Hasil analisis *Fourier transform infrared* (FTIR) juga menunjukkan adanya puncak pada bilangan gelombang 686-700 (Si-O-Si); 946-947 (Si-O-Ti); 1630 (-OH); 3330 (-OH) cm⁻¹. Selain itu, berdasarkan analisis *diffuse reflectance - ultraviolet* (DR-UV) diketahui bahwa energi celah pita terendah dimiliki oleh komposisi 5% MK-OH sebesar 3,05 eV.

Kata kunci: energi celah pita, metakaolin teraktivasi KOH, TiO₂

1. Latar Belakang

Semikonduktor merupakan material yang memiliki kehantaran di antara konduktor dan isolator (10^{-8} – 10^3 (Ωcm)⁻¹). Material ini memiliki energi celah pita (*band gap*) sekitar 1-2 eV dan 3-4 eV yang digunakan dalam berbagai perangkat optoelektronik dan elektronik [1].

Titanium dioksida, TiO₂, merupakan satu di antara material semikonduktor bercelah pita lebar yang banyak dipelajari karena sifat optik dan elektroniknya yang baik [2,3]. Material ini sering digunakan dalam berbagai aplikasi mutakhir, di antaranya sebagai sensor [4,5], sel surya [6], fotokatalis [7] serta produk kesehatan [8]. Selain itu, material ini telah diakui sebagai salah satu fotokatalis utama karena memiliki stabilitas yang tinggi, kekuatan oksidasi yang kuat, biaya rendah, dan tidak toksik [2,3].

Secara struktur, TiO₂ mempunyai tiga fase kristal yaitu *anatase*, *rutile*, dan *brookite*. *Anatase* dan *rutile* memiliki struktur kristal tetragonal, sedangkan *brookite* memiliki struktur kristal ortorhombik. Dari ketiga fase tersebut, *anatase* lebih diminati untuk proses fotokatalisis. Hal ini disebabkan oleh mobilitas elektronnya yang lebih besar daripada *rutile* (4 vs 0,1 cm² V⁻¹ s⁻¹) [9].

Namun, energi celah pita dari fase ini sedikit lebih besar daripada fase *rutile* (3,2 vs 3,0 eV) sehingga untuk mengaktifkan material ini diperlukan iradiasi di bawah sinar UV-A [10]. Oleh sebab itu, agar fotokatalis ini memiliki sifat pemakaian yang berkelanjutan, diperlukan pengembangan material yang memiliki sensitivitas tinggi (*high photo-response*) di bawah sinar matahari. Hal tersebut mengingat bahwa sinar matahari hanya menyediakan 4-5% sinar UV-A, sedangkan 50% dari sinar tersebut merupakan cahaya tampak [11].

Sejumlah cara telah dilakukan untuk memodifikasi TiO₂ agar memiliki energi celah pita yang lebih rendah serta mampu bekerja seutuhnya di bawah sinar matahari, salah satunya dengan *doping*. *Doping* dengan atom non-logam maupun logam pun telah memberikan hasil yang cukup positif, salah satunya adalah terjadinya *red shift* pada spektra absorpsi TiO₂ yang diikuti penurunan peristiwa rekombinasi elektron antara pasangan *hole-electron* [12,14].

Temuan ini juga dilaporkan oleh Park, *et al.*, yang melaporkan bahwa lempung (*clay*) sintentik (suatu material dengan kandungan SiO₂ dan Al₂O₃) dapat meningkatkan *light scattering* sehingga

membantu peningkatan penyerapan cahaya tampak dan dapat menekan peristiwa rekombinasi elektron [13]. Berdasarkan temuan itu, Saelim, *et al.*, menggunakan kombinasi TiO₂ dengan *clay* berupa TiO₂/Na-bentonit murni dengan rasio molar Ti:Si sebesar 95:5 dan 90:10 sebagai anoda potensial dan berhasil meningkatkan penyerapan di daerah merah (*red shift*) serta menekan peristiwa rekombinasi elektron [14].

Berdasarkan hal tersebut, dalam penelitian ini digunakan *clay* berupa kaolin yang keberadaannya melimpah di Indonesia serta memiliki rumus kimia berupa Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O atau Al₂Si₂O₅(OH)₄. Kaolin tersebut selanjutnya diubah menjadi fase metastabilnya berupa metakaolin agar lebih reaktif ketika diberi perlakuan kimia. Kemudian, metakaolin tersebut diaktivasi basa menggunakan KOH agar memiliki kristanilitas yang lebih baik sebagaimana dilaporkan oleh Belver, *et al* [15]. Penambahan metakaolin diprediksikan dapat membantu peningkatan *light scattering*, sehingga menekan peristiwa rekombinasi elektron dan menurunkan energi celah pita pada TiO₂.

Dalam artikel ini, akan dipaparkan hasil sintesis komposit TiO₂/metakaolin teraktivasi KOH menggunakan metode sol-gel. Sifat fundamental yang meliputi struktur, gugus fungsi, serta energi celah pita dari komposit TiO₂/metakaolin teraktivasi KOH juga disajikan.

2. Metodologi

Kaolin yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari Desa Capkala, Kabupaten Bengkayang, Kalimantan Barat. Sebanyak 2 kilogram kaolin dicuci dengan akuades dan dilakukan sentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 10 menit, lalu dipisahkan antara fraksi pasir berupa fraksi yang di bawah dengan fraksi kaolin berupa fraksi yang di atas. Fraksi kaolin kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C selama ± 24 jam. Setelah dingin, dilakukan penggerusan agar ukuran partikel menjadi lebih kecil. Selanjutnya, partikel tersebut diayak dengan ayakan 200 *mesh*, lalu dikarakterisasi dengan *x-ray diffraction* (XRD) menggunakan difraktometer sinar-x XPERT POWDER PANalytical PW60/40, *X-ray fluorescence* (XRF) menggunakan spektrofotometer XRF PANalytical Epsilon 3, dan *Fourier transform infrared* (FTIR) menggunakan spektrofotometer FTIR Perkin Elmer Frontier [16].

Perekaman data seluruh sampel dilakukan menggunakan XRD serbuk dengan radiasi Cu-K α =

1,54060 Å, tegangan 40 kV, kuat arus 30 mA, sudut operasi 2 θ dari 5,0131° sampai 99,9911° *scan step* 0.0260° dan waktu 7,14 detik. Penentuan keadaan fase tunggal atau multifase difraktogram XRD setiap sampel dipelajari dengan *software* Match! versi 3. Analisis kuantitatif metode Rietveld dengan *software* Rietica for Windows 1.7.7 dilakukan untuk memperoleh kesesuaian antara data pengamatan dan perhitungan. Metode Rietveld adalah metode pencocokan antara kurva teoritis yaitu *database* kristalografi yang dipilih dari data (ICSD *database*) dengan kurva eksperimen (observasi) hingga kedua kurva memiliki kesesuaian seluruhnya. Kurva observasi merupakan suatu difraktogram yang terdiri atas sudut difraksi (2 θ) dengan intensitasnya yang di dapatkan dari alat difraksi *x-ray* (XRD). Kurva teoritis (kalkulasi) adalah kurva kalkulasi yang didapatkan dari hasil analisis metode Rietveld. Kesesuaian ke dua kurva diusahakan dengan metode kuadrat terkecil (*least square*) yang dilakukan secara berulang-ulang (iteratif) sehingga terdapat kecocokan antara ke dua kurva yang berarti terdapat kecocokan antara data yang diamati dengan data kalkulasi [17].

Sampel kemudian dipanaskan pada suhu tinggi (kalsinasi) pada suhu 600 °C selama 9 jam agar menjadi metakaolin. Sebanyak 50 gram metakaolin yang terbentuk dicampurkan dengan 500 mL KOH 5 M dan dilakukan proses refluks selama 6 jam pada suhu 90 °C. Setelah itu, padatan dicuci dengan akuades hingga pH netral [15]. Metakaolin teraktivasi KOH tersebut selanjutnya analisis dengan XRD, XRF, dan FTIR.

Selanjutnya, dilakukan sintesis komposit TiO₂/metakaolin teraktivasi KOH dengan mengadopsi pembuatan anoda pada *dye-sensitized solar cell* (DSSC). Sebanyak 2,5 gram TiO₂ berfase anatase dilarutkan dalam 20 mL etanol absolut lalu diaduk sampai merata. Kemudian ditambahkan 0,8 mL asetil aseton dan 0,6 mL Triton X, lalu diaduk selama 3 hari. Kemudian, metode yang sama dilakukan untuk menghasilkan variasi pasta TiO₂ dengan komposisi metakaolin 5 dan 10% dari total padatan. Setelah itu, pasta dideposisikan pada kaca *transparent conductive oxide* (TCO) dan dilakukan pemanasan pada suhu 450 °C selama 1 jam untuk memperoleh lapis tipis TiO₂ [18]. Nilai absorbansi dan sifat optik dari serbuk TiO₂ dikarakterisasi dengan *diffuse reflectance - ultraviolet* (DR-UV) menggunakan spektrofotometer DR-UV Shimadzu

2450 dan dianalisis menggunakan metode *tauc plot* untuk mengetahui nilai energi celah pitanya:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A (h\nu - E_g), \quad (1)$$

dengan h adalah konstanta Planck, ν adalah frekuensi foton, α koefisien absorpsi, E_g adalah *band gap* dan A adalah *proportionality constant*. Nilai n merupakan sifat dari transisi elektroniknya, baik itu *allowed* atau *forbidden* dan juga baik *direct* atau *indirect*.

3. Hasil dan Pembahasan

Kaolin dipreparasi dengan perendaman dalam akuades untuk memudahkan pemisahan antara kaolin dengan zat pengotor seperti tanah dan pasir. Selanjutnya, dilakukan sentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 10 menit untuk memisahkan fraksi pasir (kuarsa) dengan fraksi kaolin. Metode sentrifugasi dipilih karena adanya perbedaan ukuran dan berat jenis antara kuarsa (2 μm ; 2,65 g/mL) dengan kaolin (20 μm ; 2,60-2,63 g/mL). Perbedaan tersebut menyebabkan adanya perbedaan kecepatan dalam proses sedimentasi sehingga kuarsa yang memiliki ukuran dan berat jenis lebih besar akan terpisah ke lapisan bawah [19].

Kaolin hasil preparasi kemudian dikalkalsinasi untuk mengubahnya menjadi fase metastabilnya, yaitu metakaolin. Hal ini dilakukan karena material kaolin memiliki sifat yang pasif sehingga perlu diubah agar material tersebut lebih reaktif saat diaktivasi secara kimia. Hal ini juga dilaporkan oleh Rahmalia, *et al* [20] yang menyatakan bahwa tidak ada perubahan struktur yang signifikan ketika kaolin diaktivasi dengan KOH dalam konsentrasi pekat, sehingga kaolin tersebut perlu dilakukan proses kalsinasi terlebih dahulu.

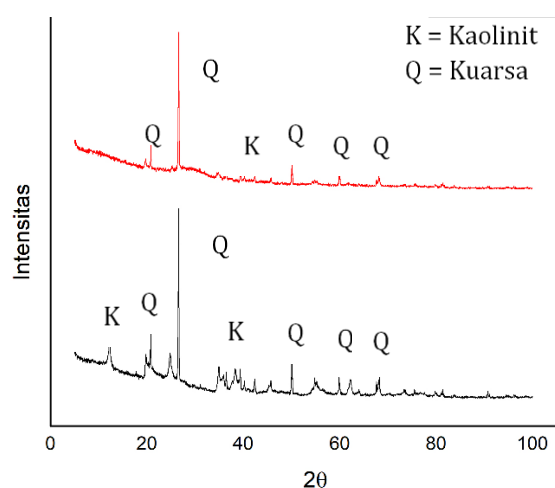
Proses kalsinasi berlangsung pada suhu 600 °C selama 9 jam, dan menghasilkan metakaolin dengan warna yang lebih cerah (pucat) daripada kaolin sampel. Hal ini disebabkan oleh fraksi yang lain pada kaolin seperti air menguap karena suhu tinggi. Adapun berat kaolin yang hilang dari proses kalsinasi sebanyak 3,49%. Hal tersebut sesuai dengan laporan Belver, *et al.* yakni sebesar 3-4% [15].

Metakaolin yang telah dibentuk selanjutnya diaktivasi menggunakan larutan KOH untuk melarutkan mineral logam pengotor seperti logam Al^{3+} pada lapisan oktahedralnya [21]. Lapisan oktahedral yang di dalam kandungan kaolin

tersebut memiliki stabilitas yang lebih rendah dibandingkan lapisan tetrahedral yang berbentuk silikat. Oleh karena itu, kation oktahedral dapat dihilangkan melalui proses hidrolisis dengan basa. Pelepasan atau pengurangan kation oktahedral tersebut akan membuka struktur kaolin, sehingga diprediksi luas permukaan dan ukuran pori akan menjadi lebih besar [22].

Untuk mengetahui adanya perubahan mineral penyusun antara kaolin hasil preparasi dengan metakaolin hasil aktivasi KOH, dilakukan analisis XRD. Berdasarkan Gambar 1, dapat diperkirakan bahwa mineral penyusun kedua material tersebut ialah kuarsa dan kaolinit. Hal ini menunjukkan bahwa pada kaolin maupun metakaolin teraktivasi KOH tidak hanya terdapat mineral kaolinit, tetapi masih juga ditemukan mineral kuarsa yang berasal dari pasir.

Berdasarkan Gambar 1, dapat diketahui bahwa pada kaolin terdapat puncak difraksi pada $2\theta = 20,85^\circ$ serta serapan yang kuat pada $2\theta = 26,58^\circ$. Berdasarkan *database International Centre for Diffraction Data (ICDD)* dengan kode PDF 01-075-8320, kedua serapan ini merupakan puncak difraksi khas bidang d_{100} dan d_{101} dalam mineral kuarsa, sehingga dapat disimpulkan bahwa puncak-puncak tersebut berasal dari mineral kuarsa yang tersusun dari SiO_2 [22,23]. Selain itu, difraktogram pada Gambar 1 juga menunjukkan adanya mineral kaolinit yang memberikan serapan pada sudut $2\theta = 12,27^\circ$ yang bersesuaian dengan jarak $d = 7,213 \text{ \AA}$ untuk difraksi tingkat pertama d_{001} dan pada sudut $2\theta = 24,795^\circ$ pada $d = 3,591 \text{ \AA}$ untuk difraksi tingkat kedua d_{002} [22,23].



Gambar 1. Difraktogram kaolin (hitam) dan metakaolin teraktivasi KOH (merah)

Berdasarkan Gambar 1 pula, dapat diketahui bahwa material penyusun metakaolin teraktivasi KOH terdiri atas mineral kaolinit dan kuarsa. Namun, puncak-puncak intensitas dari mineral kaolinit dan kuarsa tersebut lebih sedikit daripada kaolin. Hal ini ditunjukkan dengan adanya serapan pada sudut $2\theta = 25,52^\circ$ yang bersesuaian dengan jarak $d = 3,533 \text{ \AA}$ serta serapan pada $2\theta = 12,34^\circ$ pada $d = 7,164 \text{ \AA}$. Apabila dikaji lebih lanjut, kedua serapan ini merupakan penciri jarak dasar d_{002} dan d_{001} untuk mineral kaolinit yang sesuai dengan *database International Centre for Diffraction Data (ICDD)* pada kode PDF 00-003-0059, sehingga dapat disimpulkan bahwa puncak-puncak tersebut berasal dari mineral kaolinit yang tersusun dari Al_2O_3 [20,21]. Selain itu, difraktogram pada Gambar 1 juga menunjukkan adanya mineral kuarsa yang memberikan serapan pada sudut $2\theta = 20,85^\circ$ d_{100} dan intensitas difraksi yang tinggi pada $2\theta = 26,59^\circ$ d_{101} [22].

Hasil analisis XRD ini didukung dengan hasil XRF menunjukkan bahwa kandungan utama yang terdapat di kedua material adalah silikon dioksida (SiO_2) dan aluminium oksida (Al_2O_3). Apabila diamati lebih lanjut, dapat diketahui bahwa metakaolin hasil aktivasi mengalami penurunan persentase mineral kuarsa dan kaolinit dalam komposisi materialnya. Penurunan komposisi tersebut ditunjukkan dengan hasil *X-ray fluorescence (XRF)* pada Tabel 1.

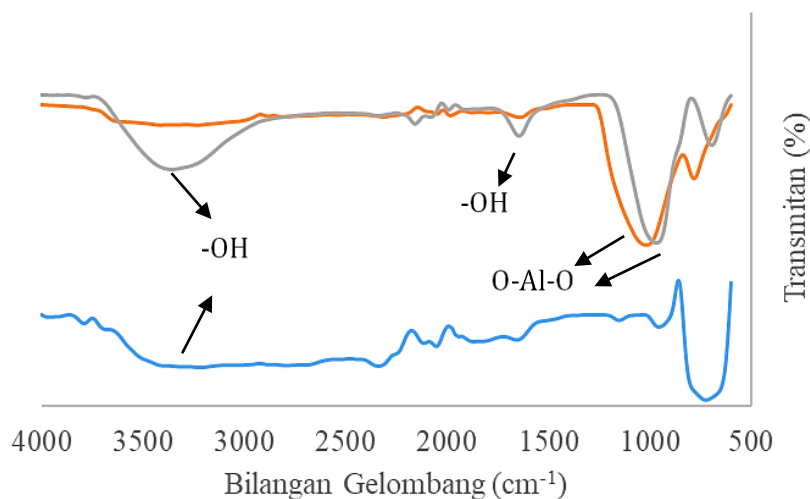
Berdasarkan hasil XRF, diketahui bahwa aktivasi metakaolin menyebabkan perubahan rasio Si/Al yang terjadi sebesar 0,208. Berdasarkan publikasi Sutarno, *et al.* dilaporkan bahwa perubahan terhadap rasio Si/Al terjadi akibat adanya proses pelarutan sebagian spesi aluminium yang mana perubahan tersebut disertai dengan penurunan intensitas puncak difraksi dari mineral kaolinit. Pelepasan logam-logam dari struktur metakaolin teraktivasi KOH juga ditunjukkan dengan perbandingan hasil difraksi sinar-X dari metakaolin teraktivasi KOH dengan kaolin [16,22,23].

Berdasarkan beberapa hal tersebut, dapat diketahui bahwa aktivasi ini memberikan pengaruh terhadap struktur mineral kaolin, tetapi tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap struktur mineral kuarsa. Hal ini dapat ditunjukkan dari jarak dasar untuk mineral kuarsa yang relatif tidak terjadi perubahan, Perubahan yang terjadi adalah penurunan jarak dasar d_{002} dari mineral kaolin yang relatif sedikit, tetapi terjadi penurunan intensitas yang signifikan.

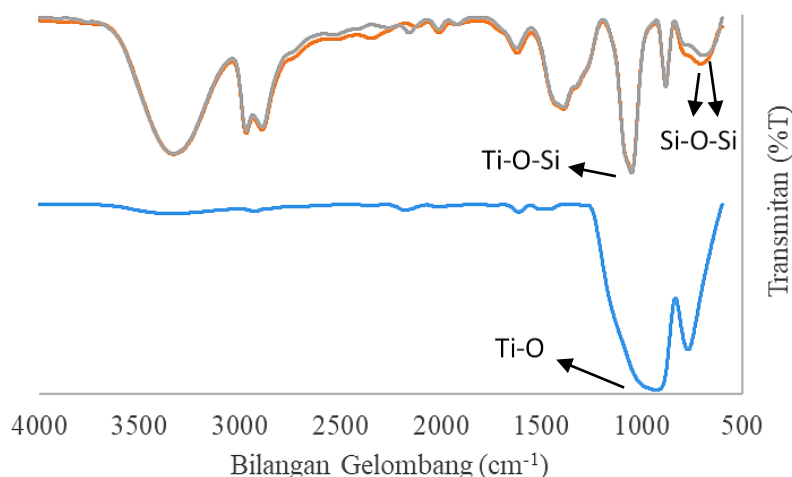
Berdasarkan spektrum pada Gambar 2, dapat diketahui metakaolin teraktivasi KOH memiliki puncak pada bilangan gelombang $1644,38 \text{ cm}^{-1}$ dan $3359,34 \text{ cm}^{-1}$ yang berturut-turut merupakan vibrasi tekuk -OH yang terperangkap dalam kisi kristal serta vibrasi ulur O-H. Akan tetapi, terjadi pengurangan ketajaman untuk puncak -OH pada

Tabel 1. Hasil XRF

Material	Komposisi Kimia (% b)							Si/Al
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	TiO_2	
Kaolin	56,012	39,825	0,742	1,1019	0,115	1,032	0,870	1,406
MK-KOH	50,675	31,391	0,769	2,184	0,148	13,347	0,892	1,614



Gambar 2. Spektrum FTIR kaolin (biru), metakaolin (jingga) dan metakaolin teraktivasi KOH (abu-abu).



Gambar 3. Spektrum FTIR anoda A (biru), B (jingga) dan C (abu-abu)

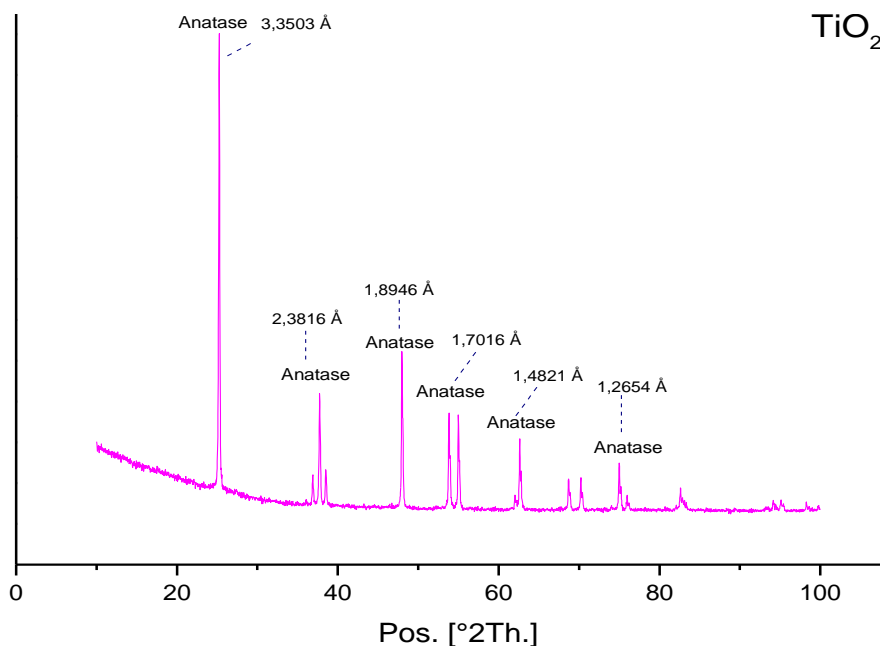
bilangan gelombang 3000-3500 cm^{-1} antara kaolin dengan metakaolin serta metakaolin teraktivasi KOH. Selain itu, dapat dilihat adanya pergeseran puncak pada bilangan gelombang 967,11 cm^{-1} yang merupakan daerah vibrasi O-Al-O antara metakaolin hasil aktivasi larutan KOH dengan metakaolin [22,24].

Puncak serapan di daerah 694,37 cm^{-1} merupakan daerah vibrasi regangan simetris Si-O. Serapan ini tidak mengalami pergeseran bilangan gelombang antara metakaolin sebelum aktivasi larutan KOH dengan setelah aktivasi. Hal tersebut mengindikasikan bahwa proses aktivasi tidak mempengaruhi struktur tetrahedral metakaolin yang terbentuk dari ikatan Si-O. Hal ini disebabkan karena ikatan Si-O lebih kuat yang ditandai dengan

besarnya energi pembentuknya apabila dibandingkan dengan ikatan Al-O pada lapisan oktahedral metakaolin [22,23,25].

Pada proses pembuatan pasta TiO_2 , dilakukan penambahan etanol untuk melarutkan serbuk TiO_2 tersebut. Etanol yang digunakan merupakan etanol absolut karena pelarut tersebut merupakan pelarut yang paling baik dalam menghasilkan lapisan tipis film TiO_2 dengan rapi dan seragam dibandingkan etanol 50% dan akuades [26].

Selain etanol absolut, pembuatan pasta TiO_2 juga ditambahkan asetil aseton yang berperan sebagai *dispersive agent* (agen pendispersi). Hal tersebut dilakukan agar terjadi pengurangan aglomerasi TiO_2 dalam pasta. Ketika pengurangan itu terjadi, maka interkoneksi dan ikatan antara



Gambar 4. Difraktogram TiO_2

partikel TiO₂ bertambah dan jumlah retakan dalam strukturnya dapat berkurang. Apabila retakan ini berkurang, maka efisiensi dari TiO₂ sebagai anoda seperti di *dye-sensitized solar cell* (DSSC) dapat lebih baik seperti yang dilaporkan oleh Sedghi dan Miankushki [27].

Pembuatan pasta juga menggunakan suatu surfaktan berupa Triton X. Senyawa ini berfungsi sebagai *binder* (pengikat) antarbahannya yang digunakan dan zat untuk peningkatan viskositas dalam pasta. Selain itu, zat tersebut juga dapat mengurangi tegangan permukaan dan memudahkan penyebaran pasta saat penempatan [28].

Pada penelitian ini, dilakukan penambahan variasi komposisi metakaolin teraktivasi kalium hidroksida (MK-OH) untuk melihat kinerja anoda TiO₂ saat diberi penambahan metakaolin tersebut. Adapun fase dari TiO₂ yang digunakan merupakan anatase dengan tingkat kristanilitas sebesar 100% pada *software Match!* versi 3 sebagaimana yang ditunjukkan difraktogram pada Gambar 4.

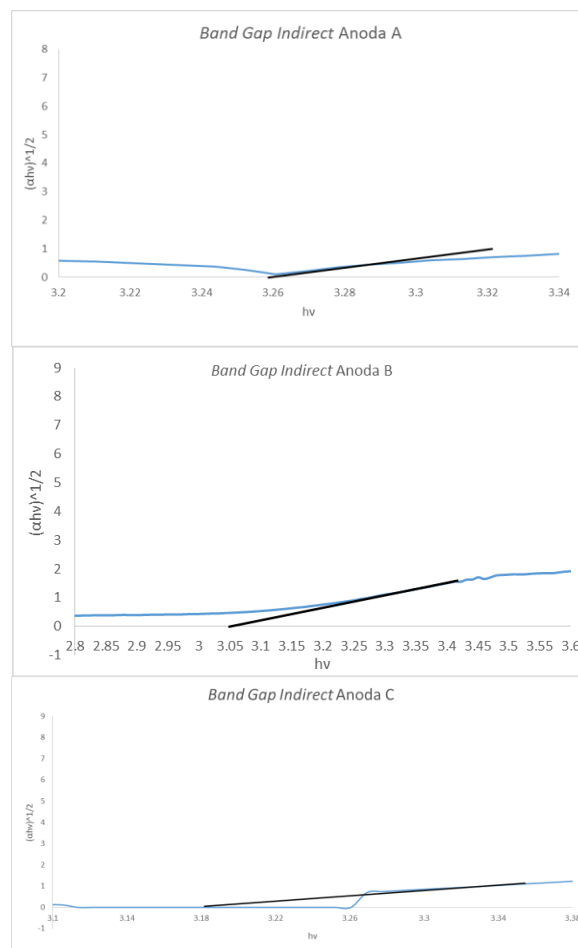
Komposisi pasta yang dibuat terdiri dari tiga variasi, masing-masing 0% MK-OH (anoda A), 5% MK-OH (anoda B) dan 10% MK-OH (anoda C). Setelah itu, semua bahan dilakukan pengadukan selama tiga hari untuk mendapatkan campuran pasta yang homogen.

Berdasarkan spektrum yang ditunjukkan pada Gambar 3 terlihat adanya perubahan antara anoda yang dibuat dengan metakaolin teraktivasi KOH. Selain itu, spektra antara anoda A dengan anoda B dan C terlihat perbedaan, tetapi antara anoda B dan C tidak terjadi perbedaan yang signifikan. Pada spektrum anoda B dan C terlihat adanya puncak melebar pada bilangan gelombang di 3330 cm⁻¹ dan 1630 cm⁻¹ yang masing-masing menunjukkan peregangan O-H dan penekukan O-H dari air yang terjerap di material. Puncak lain juga ditemukan pada sekitar 1050 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya ikatan Si-O-Si. Pada anoda B dan C juga ditemukan puncak di bilangan gelombang sekitar 2968 cm⁻¹ dan 2888 cm⁻¹ dari C-H yang mana tidak ditemukan pada anoda A. Puncak tersebut diduga disebabkan sisa pelarut organik yang terjerap di metakaolin teraktivasi KOH [29].

Perbedaan yang cukup terlihat antara anoda A (tanpa pemberian metakaolin teraktivasi KOH) dengan anoda B dan C (dengan penambahan metakaolin teraktivasi KOH) yaitu pada daerah bilangan gelombang 686-700 cm⁻¹. Pada daerah

tersebut, terlihat puncak kecil di anoda B dan C yang diprediksi disebabkan adanya penekukan Si-O-Si yang berasal dari Si-O pada kuarsa. Sedangkan pada anoda A terlihat puncak lebar yang terlihat jelas di daerah 925,74 cm⁻¹. Puncak ini mengindikasikan adanya ikatan Ti-O pada anoda A [28]. Selain itu, di anoda B dan C ditemukan puncak yang sangat lemah pada daerah sekitar 946-947 cm⁻¹. Puncak ini diduga muncul akibat dari ikatan Si-O-Ti yang terbentuk [30,31].

Setelah itu, masing-masing anoda dilakukan pengukuran nilai energi celah pita (*band gap*). *Band gap* merupakan suatu selisih atau celah antara energi pita valensi dengan konduksi. *Band gap* dapat didefinisikan sebagai sejumlah energi yang dibutuhkan untuk mengeluarkan elektron dari ikatan kovalennya sehingga terjadi aliran elektron atau yang disebut arus listrik [32]. Pada hasil analisis *diffuse reflectance - ultraviolet* (DR-UV) (Gambar 5) diketahui bahwa *band gap* untuk komposisi 5% sebesar 3,05 eV sedangkan komposisi 10% sebesar 3,18 eV dan komposisi 0% sebesar 3,26 eV. Apabila diurutkan maka diketahui



Gambar 5. Profil *tauc plot* berbagai anoda

bahwa nilai *band gap* terkecil yaitu $5\% < 10\% < 0\%$ yang mana dipediksikan bahwa efisiensi penggunaan anoda TiO_2 terbaik yaitu $5\% > 10\% > 0\%$.

Hasil nilai *band gap* tersebut diperkirakan karena dengan adanya penambahan metakaolin teraktivasi basa akan mencegah terjadinya aglomerasi pada molekul TiO_2 sehingga terjadi distribusi yang merata pada pasta anoda. Selain itu, apabila ditinjau dari kandungannya, metakaolin tersebut memiliki SiO_2 dan Al_2O_3 yang dapat menekan peristiwa rekombinasi elektron karena sifat insulasinya, sehingga dapat meningkatkan nilai *band gap* pada anoda. Namun, ketika komposisi metakaolin teraktivasi basa yang terlalu banyak ditambahkan pada komposisi anoda akan dapat menghambat aliran elektron sehingga mengurangi nilai *band gap*-nya [14]. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa penambahan metakaolin teraktivasi KOH dapat mempengaruhi nilai *band gap* dari anoda TiO_2 yang mana komposisi penambahan terbaik adalah 5%. Nilai *band gap* akan berdampak kepada semakin sedikit energi yang diperlukan semikonduktor untuk melepaskan elektron sehingga kuat arus dan efisiensi yang dihasilkan semakin besar.

4. Kesimpulan

Metakaolin teraktivasi KOH memiliki karakteristik berupa adanya puncak difraksi pada $2\theta = (12,34^\circ; 20,85^\circ; 25,52^\circ; 26,59^\circ)$ serta terdapat kandungan mineral kaolinit dan kuarsa dengan rasio Si/Al sebesar 1,614. Metakaolin teraktivasi KOH juga memiliki serapan pada bilangan gelombang 967,11; 1644,38; 3359,34 cm^{-1} yang berturut-turut merupakan vibrasi O-Al-O, vibrasi tekuk -OH, dan vibrasi ulur -OH. Selain itu, penambahan metakaolin teraktivasi KOH dapat menurunkan *band gap* dari TiO_2 dengan komposisi terbaik dalam penelitian ini adalah penambahan 5%.

Daftar Pustaka

- [1] Greiner, R. A., *Semiconductor Devices and Applications*, McGraw-Hill book Co., New York, 1961.
- [2] Kumar, S. G. dan Rao, K. S. R. K., Comparison of Modification Strategies Towards Enhanced Charge Carrier Separation and Photocatalytic Degradation Activity of Metal Oxide Semiconductors (TiO_2 , WO_3 and ZnO), *Applied Surface Science*, 391, pp. 124-148, 2017.
- [3] Fagan, R., McCormack, D. E., Diomysiou, D. D. dan Pillai, S. C., A Review of Solar and Visible Light Active TiO_2 photocatalytic for Treating Bacteria, Cyanotoxins and Contaminants of Emerging Concern, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, pp. 2-14, 2016.
- [4] Mechiakh, R., Meriche, F., Kremer, R., Bensaha, R., Boudine. B. dan Boudrioua, A., A TiO_2 Thin Film Prepared by Sol-Gel Method for Waveguiding Applications: Correlation Between The Structural and Optical Properties, *Opt Mater*, 30, pp. 645-651, 2007.
- [5] Chen, X. dan Mao, S. S., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem Rev*, 107, pp. 2891-2959, 2007.
- [6] Grätzel, M., *Dye-Sensitized Solar Cells*, *J. Photochem. and Photobio.* 4, pp. 145-153, 2003.
- [7] Hai, Y., Li, X., Wu, H., Zhao, S., Deligeer, W. dan Asuha, S., Modification of Acid-Activated Kaolinite with TiO_2 and Its Use for the Removal of Azo Dyes, *Applied Clay Science*, 114, pp. 558-567, 2015.
- [8] Sha, B. Y., Gao, W., Wang, S., Xu, F. dan Lu, T., Cytotoxicity of Titanium Dioxide Nanoparticles Differs in Four Livers Cells of Human and Rat, *Compos B Eng*, 42, pp. 2136-2144, 2011
- [9] Tang, H., Prasad, K., Sanjines, R., Schmid, P. E. dan Levy, F., Electrical and Optical Properties of TiO_2 Thin Films, *Journal of Applied Physics*, 75, pp. 2042-2047, 1994.
- [10] Sclafani, A. dan Herrmann, J. M., Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 100, pp. 13655-13661, 1996.
- [11] Priece, P., Adekunle, S. H., Padilla, R. H., Zhong, Z. dan Lopez-Sanchez, J. A., Anisotropic Gold Nanoparticles: Preparation and Applications in Catalysis, *Chinese Journal of Catalysis*, 52, pp. 3581-3599, 2013.
- [12] Yang, K., Dai, Y. dan Huang, B. dan Whangbo, M. H., Review of the Structural Stability, Electronic and Magnetic Properties of Nonmetal-Doped TiO_2 from First-Principles Calculations, *Chem. Mater.*, 20, pp. 1-21, 2008.
- [13] Park, J. H., Kim, B. dan Moon, J. H., Dual Functions of Clay Nanoparticles with High Aspect Ratio in Dye-Sensitized Solar Cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11(10), pp. B171-B173, 2008.
- [14] Saelim, N., Magaraphan, R. dan Sreethawong, T., Energy Conversion and Management, 52, pp. 2815-2818, 2011.

- [15] Belver, C., Muñoz, B. M. A. dan Vicente, M. A., Chemical Activation of a Kaolinite Under Acid and Alkaline Conditions, *Chem. of Mat.*, (14), pp. 2033-2043, 2002.
- [16] Kumar S., Panda A. K. dan Singh R. K., Preparation and Characterization of Acids and Alkali Treated Kaolin Clay, *Bull. of Chem. Res. Eng. And Catal.*, 8(1), pp. 61-69, 2013.
- [17] Shobirin, R. A. dan Tjahjanto, R. T. Pengembangan Teknik Analisis Pola Difraksi Multifasa dengan Metode Rietveld Refinement : Studi Kasus Lapis Tipis PZT, 4(1), pp. 23-30, 2017.
- [18] Wang, H., Su, C., Chen, H., Liu, Y., Hsu, Y., Hsu, N. dan Li, W., Preparation of Nanoporous TiO₂ Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Nanomaterials*, pp. 1-2, 2011.
- [19] Lindasari, S., Rudyansyah dan Kiki, P. U., Penentuan Kapasitas Adsorpsi Ion Clorida (Cl⁻) pada Pasir Kuarsa Terlapis Mangan Oksida dan Kaolin Teraktivasi HCl, *J. Kim. Kha.*, 6(1), pp. 12-13, 2017.
- [20] Rahmalia, W., Fabre, J. F., Usman, T. dan Mouloungui, Z., Adsorption Characteristics of Bixin on Acid- and Alkali-Treated Kaolinite in Aprotic Solvents, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018(3), pp. 1-9, 2018.
- [21] Franus, W., Klinik, J. dan Franus, M., Mineralogical Characteristics and Textural Properties of Acid-Activated Glauconite, *J. Chem. Mineral*, 35, pp. 0032-6267, 2004.
- [22] Wahyuni, N., HS., Imelda, Arryanto, Y., Sutarno dan Zupriadi, Y., Hidrolisis Lempung dari Kecamatan Capkala dengan Variasi Konsentrasi Larutan Asam Klorida, *J. Zeolit Indonesia*, 7(1), pp. 12-20, 2008.
- [23] Wahyuni, N., Modifikasi Kaolin dengan Surfaktan Benzalkonium Klorida dan Karakterisasinya Menggunakan Spektrofotometer Infra Merah, *J. Sains dan Terapan Kimia*, 4(1), pp. 1-14, 2010.
- [24] Latupeirissa, J. dan Fransina, E. G., Karakterisasi Lempung Asal Desa Latuhalat yang Teraktivasi Amonium Nitrat, *Ind. J. Chem. Res.*, 1, pp. 78-82, 2014.
- [25] Huang, P. M., dan Schnitzer, M., *Interaksi Mineral Tanah dengan Organik Alam dan Mikroba*, 2nd ed., Gajah Mada University Press, 1997.
- [26] Haq, A., Amri, A. dan Fadli, A., Pengaruh Fraksi Etanol dalam Pelarut dan Ketebalan *Coating* TiO₂ terhadap Kinerja Prototip *Dye-Sensitized Solar Cell* (DSSC) berbasis *Dye* dari Buah Tumbuhan Senduduk (*Melastoma malabathricum*), *Jom FTEKNIK*, 3(1), pp. 1-6, 2016.
- [27] Sedghi, A. S. dan Miankushki, H. N., Influence of TiO₂ Electrode Properties on Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, pp. 12078-12089, 2012.
- [28] Giannouli, M. dan Spiliopoulou, F., Effect of the Morphology of Nanostructured ZnO Films on the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells, *Ren. Ener.*, 41, pp. 115-122, 2012.
- [29] Hu, Y., Li, C., Gu, F. dan Zhao, Y., Facile Flame Synthesis and Photoluminescent Properties of Core/Shell TiO₂/SiO₂ Nanoparticles, *J. of Alloys and Comp.*, 432, pp. 5-9, 2007.
- [30] Balachandaran, K., Venckatesh, R. dan Sivaraj, R., Synthesis of Nano TiO₂-SiO₂ Composite using Sol-Gel Method: Effect on Size, Surface Morphology and Thermal Stability, *Int. J. Eng. Sci. and Tech.*, 2(8), pp. 3695-3700, 2010.
- [31] Kaygusuz, M. K., Meyer, M. dan Aslan, A., The Effect of TiO₂-SiO₂ Nanocomposite on the Performance Characteristic of Leather, *Materials Research*, 20(4), pp. 1103-1110, 2017.
- [32] Capasso, F., Band-Gap Engineering: From Physics and Materials to New Semiconductor Devices, *Science*, 235(4785), pp. 172-176, 1987.