Sintesis Titanium Oksida/*Reduced Graphene Oxide* (TiO₂/rGO) untuk Fotokatalisis Bahan Pewarna Metilen Biru

Andre Pratama, Lia Destiarti*, Adhitiyawarman

Program Studi Kimia, FMIPA, Universitas Tanjungpura, Jl. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi, Pontianak

*Email : lia.destiarti@chemistry.untan.ac.id

(Diterima 1 Maret 2021; Disetujui 18 Juli 2021; Dipublikasikan 15 Oktober 2021)

Abstrak

Metilen biru (MB) merupakan bahan pewarna tekstil yang banyak digunakan di industri. Fotokatalisis dapat digunakan untuk mendegradasi struktur senyawa MB yang kompleks tersebut. Faktor penting dalam fotokatalisis adalah peran dari katalis, dalam hal ini. *reduced graphene oxide* (rGO) telah berhasil disintesis dengan memodifikasi metode Hummer. *Reduced graphene oxide* dikompositkan dengan titanium oksida (TiO₂) karena orbital d- π pada TiO₂-rGO akan saling tumpang tindih sehingga eksitasi elektron dapat terjadi secara berulang untuk menekan rekombinasi saat fotokatalisis TiO₂ dan meningkatkan efektifitas fotokatalisis dalam mendegradasi metilen biru. *Reduced graphene oxide* dibuat dengan cara mereduksi gugus oksida pada *graphene oxide* (GO) menggunakan *hydrazine hydrate*. Difraktogram XRD menunjukkan karakteristik puncak GO pada $2\theta = 10,3^\circ$ dan $26,4^\circ$ serta rGO pada $2\theta = 26,4^\circ$. Fotokatalisis dilakukan pada MB dengan katalis TiO₂, dan TiO₂-rGO, dengan rentang waktu 0, 30, 60, 90, 120 menit. Hasil fotokatalisis TiO₂-rGO terbukti lebih baik dari TiO₂ dalam mendegradasi MB, dengan efisiensi degradasi TiO₂-rGO adalah 85,38%, dan TiO₂ sebesar 72,49%.

Kata kunci: Fotokatalisis, Metilen Biru, Titanium Oksida/*reduced graphene oxide*

1. Latar Belakang

Metilen biru (MB) merupakan bahan pewarna tekstil yang banyak digunakan di industri. Metilen biru yang digunakan di industri hanya 5% sedangkan 95% menjadi limbah yang berbahaya bagi lingkungan karena dapat meningkatkan *chemical oxygen demand* (COD) [1]. Metilen biru adalah senyawa yang tidak mudah terdegradasi karena MB merupakan senyawa organik kompleks, sehingga untuk mendegradasi MB diperlukan metode *advanced oxidation* seperti fotokatalisis menggunakan titanium dioksida [2].

Titanium oksida (TiO₂) adalah material semikonduktor ramah lingkungan dan memiliki aktifitas fotokatalisis yang baik [3]. Aktivitas Titanium oksida sebagai fotokatalisis memiliki kelemahan dalam menangkap cahaya sehingga saat fotokatalisis berlangsung akan terjadi rekombinasi elektron [4]. Kelemahan titanium oksida dapat diatasi dengan menggabungkan titanium oksida dengan material lain. Salah satunya adalah penggabungan titanium oksida dengan Fe₃O₄ sebagai fotokatalisis dan *foto-absorpsi plasma spray* [5]. Penggabungan titanium oksida dengan *graphene* sebagai fotokatalisis metilen biru [6] dan TiO₂/Ti fotokatalisis sebagai antibakteri [7], juga terbukti dapat meningkatkan aktifitas fotokatalisis dari TiO₂.

Pada penelitian ini katalisis titanium oksida (TiO₂) akan dikompositkan dengan *reduced graphene oxide* (rGO). *Reduced graphene oxide* disintesis menggunakan metode hidrotermal *autoclave*. Kelebihan metode hidrotermal *autoclave* adalah meningkatkan kemurnian, homogenitas yang baik dan waktu reaksi lebih cepat [8]. Material ini dapat disintesis dari berbagai sumber grafit. Grafit yang digunakan pada penelitian ini adalah grafit dari baterai bekas, karena lebih mudah didapatkan dan merupakan bagian dari pemanfaatan limbah. Grafit dioksidasi untuk memperoleh *graphene oxide* (GO), kemudian *graphene oxide* direduksi menggunakan *hydrazine hydrate* untuk mendapatkan rGO. Titanium oksida yang digabungkan dengan *reduced graphene oxide* terbukti mampu meningkatkan aktivitas fotokatalisis dari 15% menjadi 20% [9], karena rGO dapat menekan rekombinasi yang terjadi saat fotokatalisis [10].

2. Metodologi

2.1. Preparasi Grafit

Sampel grafit yang digunakan pada penelitian ini adalah grafit dari baterai bekas. Grafit yang digunakan dihaluskan menggunakan mortar dan alu untuk memperluas. Saringan 200 mesh

digunakan untuk menyelaraskan ukuran partikel grafit.

2.2. Sintesis *Graphene Oxide*

Sintesis GO dilakukan dengan memodifikasi metode Hummer [11]. Disiapkan campuran $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ dengan dengan perbandingan (9:1) sebanyak 40 mL dan ditambahkan 2 g serbuk grafit dari baterai bekas. Kemudian ditambahkan 6 g KMnO_4 secara perlahan pada suhu di bawah 10°C , selama penambahan. Campuran diaduk selama 40 menit pada suhu 50°C , kemudian diencerkan dengan akua demineral. Selanjutnya ditambahkan 30% hidrogen peroksida untuk menghentikan proses oksidasi. Penambahan hidrogen peroksida ke dalam larutan akan mengubah warna larutan menjadi hijau kekuningan dengan gelembung yang menunjukkan terjadinya proses oksidasi. Larutan disaring dan dicuci sampai pH mendekati 7, kemudian produk dipanaskan pada suhu 60°C selama 12 jam.

2.3. Sintesis *Reduced Graphene Oxide*

Sintesis *reduced graphene oxide* (rGO) dilakukan dengan memodifikasi metode Hummer [12]. Suspensi *graphene oxide* (GO) dibuat dengan mendispersikan GO 1,5 g ke dalam 50 mL etilena glikol. Proses dispersi dilakukan dengan sonikasi, selama 3 jam. Selama proses pengadukan, ditambahkan 5 mL *hydrazine hydrate* ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Proses reduksi GO diakhiri dengan memasukan sampel ke dalam *microwave* pada tingkat iradiasi sedang selama 30 menit. Setelah itu, sampel disaring dan dicuci menggunakan akua demineral dan etanol. Sampel tersebut dikeringkan pada 60°C selama 12 jam.

2.4. Sintesis Titanium Oksida/*Reduce Graphene Oxide* (TiO_2 -rGO)

Sintesis TiO_2 -rGO dilakukan dengan memodifikasi metode Khalid [13]. Disiapkan 0,5 g rGO, dilarutkan dalam 50 mL akua demineral dan 25 mL etanol, kemudian disonikasi selama 30 menit, setelah itu ditambahkan 5 g TiO_2 dan diaduk menggunakan magnetik *stirrer* selama 2 jam. Kemudian suspensi yang diperoleh dipindahkan ke *autoclave* dan dipanaskan di dalam oven dengan suhu 120°C selama 3 jam, setelah itu dipindahkan ke dalam stasiun fotoreaksi di bawah lampu UV dan diaduk menggunakan magnetik *stirrer* selama 2 jam, larutan yang dihasilkan disaring dan dibilas dengan akua demineral sebanyak 3 kali, kemudian

filtrat dibuang dan residu dikeringkan dalam oven dengan suhu 70°C selama 12 jam.

2.5. Karakterisasasi

Graphene oxide yang dihasilkan diidentifikasi menggunakan *Fourier transform infrared spectroscopy* (FT-IR), *X-ray diffractometer* (XRD) dan *scanning elektron microscopy* (SEM).

2.6. Uji Aktivitas Fotokatalitik

Aktivitas fotokatalitik degradasi senyawa organik kompleks metilen biru dilakukan dengan memodifikasi metode Rong [6]. Larutan metilen biru dibuat dengan konsentrasi 1000 mg L^{-1} sebanyak 1 L sebagai larutan induk. Kemudian dibuat larutan metilen biru dengan konsentrasi 30 mg L^{-1} sebanyak 100 mL dan ditentukan panjang gelombang maksimumnya. Dari larutan ini dibuat konsentrasi $0,1\text{-}0,6 \text{ mg L}^{-1}$ untuk membuat kurva kalibrasi. Setelah itu ditambahkan masing-masing katalis TiO_2 -rGO, rGO dan TiO_2 pada tiap larutan metilen biru dengan massa katalis 0,1 g. Kemudian dilakukan fotokatalisis dengan sumber lampu UV sebagai sumber foton untuk mendegradasi metilen biru. Fotokatalisis dilakukan dengan rentang waktu 0, 30, 60, 90, 120 (menit). Setelah itu diukur serapannya pada panjang gelombang maksimum untuk menentukan degradasi metilen biru. Efisiensi degradasi dapat dihitung menggunakan persamaan persamaan (1). Nilai C_0 adalah konsentrasi metilen biru mula-mula dan C adalah konsentrasi metilen biru sesudah didegradasi pada waktu tertentu.

$$\text{Efisiensi degradasi} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Sintesis *Graphene Oxide*

Grafit dimasukan ke dalam larutan $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ untuk menghilangkan sisa ion logam pada grafit, karena ion-ion logam akan larut didalam asam pekat. Sebelum ditambahkan KMnO_4 , suhu larutan dikondisikan pada $\pm 10^\circ\text{C}$ agar tidak terjadi reaksi eksoterm secara berlebih. Reaksi dari H_2SO_4 dan KMnO_4 dapat mengakibatkan ledakan jika berada pada suhu di atas 55°C karena reaksi dari H_2SO_4 dan KMnO_4 menghasilkan Mn_2O_7 yang merupakan senyawa yang reaktif [14].

Setelah itu ditambahkan KMnO_4 secara perlahan untuk mengoksidasi grafit menjadi GO. Penambahan KMnO_4 membuat suspensi tampak sedikit mengental dan warnanya semakin pekat.

Reaksi yang terjadi pada proses ini adalah eksoterm, yaitu reaksi yang melepaskan panas.

Suspensi diaduk menggunakan magnetik *stirrer* supaya homogen dan proses oksidasi terjadi secara sempurna, setelah itu diencerkan dengan akua demineral. Proses oksidasi dihentikan dengan menambahkan H_2O_2 30% secara perlahan ke dalam suspensi. H_2O_2 akan bereaksi dengan KMnO_4 menghasilkan MnO_2 , O_2 , dan H_2O . Perubahan yang menandakan proses oksidasi telah berhenti ditandai dengan munculnya buih-buih kecil yaitu O_2 dan larutan berubah warna dari hitam pekat menjadi kuning kehijauan. Reaksi yang terjadi ditunjukkan pada persamaan (2) [15].

Larutan disaring untuk memisahkan filtrat dan residu, residu dicuci dengan akua demineral. Setelah itu disaring dan residu *graphene oxide* dikeringkan dalam oven.

3.2. Sintesis Reduced Graphene Oxide

Graphene oxide dimasukan ke dalam etilena glikol sebagai wadah dispersi yang tidak mudah menguap karena memiliki titik didih yang tinggi, kemudian dilakukan sonikasi untuk merenggangkan atau melemahkan ikatan π - π pada C supaya terjadi eksfoliasi pada GO [12]. Setelah proses sonikasi larutan diaduk menggunakan magnetik *stirrer* untuk menghomogenkan larutan, selama proses pengadukan hidrazin hidrat ditambahkan ke dalam larutan secara perlahan untuk mereduksi gugus oksida pada grafit.

Proses reduksi GO setelah penambahan hidrazin hidrat dilanjutkan dengan memasukan suspensi ke dalam microwave untuk mempercepat reaksi reduksi yang terjadi. Setelah itu larutan dikeluarkan dari *microwave*. Suspensi disaring untuk memisahkan filtrat dan residu, filtrat dibuang dan residu dicuci dengan akua demineral untuk menurunkan pH sampel sampai mendekati pH 7. Sampel dicuci dengan etanol untuk mengikat air yang tersisa, setelah itu disaring dan residu rGO yang dihasilkan dikeringkan dalam oven.

3.3. Sintesis Titanium Oksida/Reduced Graphene Oxide (TiO_2 -rGO)

Reduced graphene oxide dimasukan ke dalam larutan yang berisi akua demineral dan etanol. Penambahan rGO ke dalam suspensi terlihat terjadi perubahan dengan munculnya gelembung-gelembung kecil, suspensi tersebut berfungsi

sebagai wadah dispersi untuk rGO. Suspensi disonikasi untuk merenggangkan struktur dari rGO, setelah itu ditambahkan TiO_2 ke dalam suspensi, diaduk agar suspensi menjadi homogen, terjadi perubahan warna pada suspensi dari hitam menjadi abu-abu terjadi karena proses pengadukan yang menghomogenkan larutan. Suspensi yang telah homogen dipindahkan ke dalam *autoclave* dan dipanaskan ke dalam oven untuk pelekatan TiO_2 pada permukaan rGO. Setelah itu suspensi dimasukan ke dalam stasiun fotoreaksi sambil diaduk agar partikel TiO_2 lebih mudah tersebar dan terikat dengan kuat pada permukaan rGO, ketika suspensi disinari dengan cahaya UV-Vis terjadi reaksi pemisahan muatan dan menghasilkan pasangan *electron-hole* pada TiO_2 dan *photoholes* dapat dengan mudah menangkap *electron* dari senyawa organik (pelarut etanol), iluminasi sinar UV-Vis membuat elektron diteruskan ke permukaan TiO_2 untuk mereduksi gugus fungsi seperti epoksi, hidroksil, karbonil dan karboksilat sehingga mengakibatkan perubahan warna dari abu-abu menjadi hitam [16]. Suspensi disaring dan cuci dengan akua demineral, residu dikeringkan di dalam oven.

3.4. Karakterisasi

3.4.1. Karakterisasi FTIR

Pada penelitian ini FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsional pada material GO, rGO, TiO_2 -rGO yang telah disintesis. Hasil karakterisasi FTIR yang menunjukkan spektrum karakteristik gugus fungsional GO, rGO, TiO_2 - rGO seperti diberikan pada Gambar 1.

Gambar 1. Spektrum FTIR dari GO, rGO, rGO- TiO_2 .

Data spektrum FTIR yang menunjukkan karakteristik puncak GO adalah 3558 cm^{-1} (gugus OH), 2357 cm^{-1} (gugus CH_2), 1587 cm^{-1} (gugus $\text{C}=\text{C}$), dan 1192 cm^{-1} (gugus $\text{C}-\text{O}$) [12]. Pada spektrum rGO terdapat bilangan gelombang 3408 cm^{-1} (gugus OH), 2992 cm^{-1} (gugus COOH), 2358 cm^{-1} (gugus CH_2), 1755 cm^{-1} (gugus $\text{C}=\text{O}$), 1581 cm^{-1} (gugus $\text{C}=\text{C}$), dan 1195 cm^{-1} (gugus $\text{C}-\text{O}$). Kedua gugus O-H yang muncul pada spektrum GO dan rGO adalah golongan hidroksil dan karboksil [17]. Pada spektrum TiO_2 -rGO bilangan gelombang yang muncul adalah 3400 cm^{-1} (gugus OH), 2924 cm^{-1} (gugus COOH), 2852 cm^{-1} (gugus CH), 2358 cm^{-1} (gugus CH_2), 1585 cm^{-1} (gugus $\text{C}=\text{C}$), 1163 cm^{-1} (Ti-O), dan 742 cm^{-1} yang merupakan gugus Ti-O-Ti. Gugus OH yang muncul pada spektrum TiO_2 -rGO adalah air yang diserap oleh TiO_2 udara [18]. Data dari beberapa bilangan gelombang yang muncul di atas dapat dinyatakan bahwa terdapat perbedaan jelas material yang telah disintesis.

3.4.2. Karakterisasi XRD

Hasil dari karakterisasi XRD adalah data spektrum sudut 2θ yang menggambarkan karakter dari kristal yang dianalisis [19]. Pada penelitian ini XRD digunakan untuk mengkarakterisasi material GO, rGO, dan TiO_2 -rGO. Tujuan karakterisasi menggunakan XRD yaitu untuk mengetahui atau mengkonfirmasi bahwa material yang dianalisis tersebut sesuai dengan hasil yang diinginkan. Adapun hasil analisis XRD ditunjukkan pada Gambar 2.

Gambar 2. Difraktogram GO, rGO, dan TiO_2 -rGO.

Berdasarkan difraktogram yang telah dianalisis, karakteristik puncak $2\theta = 10,3^\circ$ dengan jarak antar kisi $0,85\text{ nm}$ dan $26,4^\circ$ dengan jarak antar kisi $0,36\text{ nm}$ adalah GO [12][20][9]. Karakteristik puncak GO menghilang setelah dilakukan proses reduksi, karakteristik puncak yang muncul adalah $2\theta = 26,4^\circ$ dengan jarak antar kisi $d = 0,36\text{ nm}$ hal ini membuktikan bahwa jarak antar lapisan GO telah terjadi ekfoliasi [8]. Karakteristik puncak tersebut menunjukkan bahwa proses reduksi menggunakan *hydrazine hydrate* telah berhasil dilakukan. Hasil spektrum karakteristik puncak rGO yang diperoleh sesuai dengan penelitian [11][18][21]. Spektrum TiO_2 -rGO menunjukkan karakteristik puncak $2\theta = 25,1^\circ$, $37,6^\circ$, $47,9^\circ$, $54,9^\circ$, dan $62,5^\circ$, dengan jarak antar kisi masing-masing $0,35\text{ nm}$, $0,23\text{ nm}$, $0,18\text{ nm}$, $0,16\text{ nm}$, dan $0,14\text{ nm}$. Kelima puncak tersebut menunjukkan senyawa tersebut adalah TiO_2 anatase dengan bentuk kristal dan tidak ada puncak dari rGO. Hasil yang diperoleh menyatakan bahwa puncak difraksi dari rGO tidak terdeteksi karena terlindungi puncak utama dari TiO_2 anatase pada puncak difraksi $25,1^\circ$. Tetapi komposit yang dihasilkan murni dan mengkristal dengan baik dan tidak terdeteksi puncak difraksi senyawa lain [22][23].

3.4.3. Karakterisasi SEM

Pada penelitian ini SEM digunakan untuk mengkarakterisasi material GO, rGO, dan TiO_2 -rGO. Tujuan dari karakterisasi menggunakan SEM adalah untuk melihat bagaimana bentuk dari permukaan material yang telah disintesis. Hasil karakterisasi menggunakan SEM dapat dilihat pada Gambar 3. Gambar tersebut menunjukkan permukaan dari material GO (3a), rGO (3b), dan rGO-TiO_2 (3c). Pada gambar 3a dan 3b tampak perbedaan permukaan yang menunjukkan perbedaan ketebalan dari material. Permukaan GO tampak lebih tebal dibandingkan rGO.

Perbedaan ketebalan permukaan ini dikarenakan perbedaan proses reaksi yang terjadi antara kedua material. Permukaan rGO tampak lebih tipis karena untuk mensintesis material rGO, lapisan dari GO harus dilakukan eksfoliasi untuk memecah struktur dari GO supaya menjadi lebih tipis. Gambar rGO-TiO_2 (3c) menunjukkan telah terjadinya proses pelekatan TiO_2 pada lapisan rGO. Hal tersebut dapat dilihat dengan jelas bahwa partikel yang berwarna putih TiO_2 terlihat menempel dengan rGO.

3.4.4. Uji Aktivitas Fotokatalitik

Fotokatalisis dilakukan dengan katalis TiO_2 , dan TiO_2 -rGO pada metilen biru dengan konsentrasi 30 mg.L^{-1} dalam 100 mL akuades dengan massa katalis 0,1 g. Tujuan penggunaan katalis yang berbeda supaya aktivitas perbandingan dari katalis TiO_2 -rGO dapat dilakukan dengan katalis yang berfungsi sebagai kontrol. Fotokatalisis dilakukan di dalam reaktor fotokatalisis dengan panjang gelombang lampu sebesar 365 nm dan fluks densitas $0,074 \text{ Watt/cm}^2$.

Gambar 3. Mikrograf SEM dari GO (a), rGO (b), rGO-TiO₂ (c), perbesaran 20000x

Fotokatalisis dilakukan dengan rentang waktu 0, 30, 60, 90, dan 120 menit. Setelah itu dilakukan pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm untuk

mengetahui perubahan konsentrasi metilen biru setelah fotokatalisis. Hasil perubahan konsentrasi tersebut digunakan untuk menghitung efisiensi degradasi fotokatalisis dari katalis.

Data yang diperoleh menjelaskan bahwa proses fotokatalisis terjadi dengan baik. Hal tersebut dibuktikan dengan data penurunan konsentrasi dari rentang waktu 0–120 menit. Konsentrasi tersebut digunakan untuk menghitung efisiensi degradasi (%D) dengan persamaan sebagai berikut [6].

$$\text{Efisiensi degradasi} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

dari persamaan tersebut dapat dijelaskan C_0 (mg L^{-1}) merupakan konsentrasi awal dari larutan metilen biru, C (mg L^{-1}) merupakan konsentrasi larutan metilen biru pada rentang waktu 0–120 menit. Data hasil degradasi MB ditunjukkan pada Gambar 4, dimana kurva dibuat dengan plot rentang waktu fotokatalisis sebagai sumbu X dan % D sebagai sumbu Y.

Fotokatalisis adalah reaksi yang melibatkan cahaya atau fotoreaksi. Katalis yang mengabsorpsi cahaya UV menyebabkan elektron tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi sehingga menyebabkan terbentuknya lubang di pita valensi (h^+) [3]. Lubang yang terbentuk mengakibatkan terjadinya rekombinasi elektron. Rekombinasi yang terjadi dapat dikurangi oleh rGO. Hal ini bisa terjadi karena orbital d pada TiO_2 (pita konduksi) dan orbital π pada rGO memiliki tingkat energi yang cocok. Interaksi ikatan kimia membentuk orbital

Gambar 4. Kurva efisiensi degradasi hasil fotokatalisis

elektron d- π saling tumpang tindih sehingga eksitasi elektron dapat terjadi secara berulang [10].

Elektron ditransfer ke permukaan rGO kemudian bereaksi dengan oksigen dan air menghasilkan OH radikal untuk mengoksidasi dan mengadsorpsi metilen biru ke permukaan rGO [10]. Berikut ini skema terjadinya proses fotokatalisis [10].

Gambar 5. Ilustrasi skema terjadinya fotokatalisis [10].

Hasil fotokatalisis dari TiO_2 -rGO terjadi dengan baik sesuai yang diharapkan. Aktivitas fotokatalisis TiO_2 -rGO dalam mendegradasi terus meningkat hingga 85,38% dari konsentrasi 30 mg L^{-1} menjadi 4 mg L^{-1} pada waktu 120 menit. Hasil fotokatalisis TiO_2 -rGO dalam mendegradasi metilen biru lebih baik dibandingkan dengan katalis TiO_2 .

Aktivitas fotokatalisis TiO_2 dalam mendegradasi metilen biru dalam waktu 120 menit adalah 72,49% dari metilen biru dengan konsentrasi 30 mg L^{-1} menjadi 8 mg L^{-1} . Perbandingan hasil persentase degradasi metilen biru oleh katalis TiO_2 -rGO dan TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 4 yang menunjukkan hasil fotokatalisis metilen biru. Berdasarkan data yang diperoleh, TiO_2 yang dikompositkan dengan rGO memiliki aktivitas fotokatalisis lebih baik dibandingkan dengan TiO_2 sendiri.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil pembahasan yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa katalis TiO_2 -rGO memiliki kemampuan yang baik dalam fotokatalisis untuk mendegradasi metilen biru. Hal ini dibuktikan dengan efisiensi degradasi katalis TiO_2 -rGO adalah 85,38% lebih baik dari katalis TiO_2 sebesar 72,49% saat mendegradasi metilen biru.

Daftar Pustaka

- [1] Lling-Lling Tan, Wee-Jun Ong, Siang-Piao Chai, and Abdul Rahman Moha, "Reduced graphene oxide- TiO_2 nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 465, pp. 1–9, 2013.
- [2] E. Kusiak-Nejman *et al.*, "Methylene blue decomposition on TiO_2 /reduced graphene oxide hybrid photocatalysts obtained by a two-step hydrothermal and calcination synthesis," *Catal. Today*, vol. 357, no. April, pp. 630–637, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.04.078.
- [3] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995, doi: 10.1021/cr00035a013.
- [4] X. Wang, L. Zhi, and K. Mu, "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells," *Nano Lett.*, vol. 8, No. 1, pp. 323–327, 2008.
- [5] F. Ye and A. Ohmori, "The photocatalytic activity and photo-absorption of plasma sprayed," vol. 160, pp. 62–67, 2002.
- [6] X. Rong, F. Qiu, C. Zhang, L. Fu, Y. Wang, and D. Yang, "Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO_2 -graphene photocatalyst under visible light irradiation," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 2, pp. 2502–2511, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.10.072.
- [7] R. Fartiwi, Warsidah, and A. B. Aritonang, "Sintesis TiO_2 /Ti dengan teknik aodissasi dan uji fotokatalis sebagai antibakteri Escherichia coli," *Indones. J. Pure Appl. Chem.*, vol. 2, no. 3, pp. 121–129, 2019.
- [8] K. Byrappa and T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, no. 2, pp. 117–166, 2007, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001.
- [9] S. D. Perera *et al.*, "Hydrothermal synthesis of graphene- TiO_2 nanotube composites with enhanced photocatalytic activity," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 6, pp. 949–956, 2012, doi: 10.1021/cs200621c.

- [10] D. Zhao, G. Sheng, C. Chen, and X. Wang, "Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@TiO₂ dyade structure," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 111–112, pp. 303–308, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.10.012.
- [11] M. Husnah, H. A. Fakhri, F. Rohman, A. H. Aimon, and F. Iskandar, "A modified Marcano method for improving electrical properties of reduced graphene oxide (rGO)," *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 6, 2017, doi: 10.1088/2053-1591/aa707f.
- [12] F. Iskandar, U. Hikmah, E. Stavila, and A. H. Aimon, "Microwave-assisted reduction method under nitrogen atmosphere for synthesis and electrical conductivity improvement of reduced graphene oxide (rGO)," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 83, pp. 52391–52397, 2017, doi: 10.1039/c7ra10013b.
- [13] N. R. Khalid, E. Ahmed, Z. Hong, L. Sana, and M. Ahmed, "Enhanced photocatalytic activity of graphene-TiO₂ composite under visible light irradiation," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 4, pp. 659–663, 2013, doi: 10.1016/j.cap.2012.11.003.
- [14] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010, doi: 10.1039/b917103g.
- [15] G. Svehla, *TEXTBOOK OF MACRO AND SEMIMICRO QUALITATIVE INORGANIC ANALYSIS*, Fifth. Longman Group Limited, 1979.
- [16] J. Qiu *et al.*, "Photocatalytic synthesis of TiO₂ and reduced graphene oxide nanocomposite for lithium ion battery," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 7, pp. 3636–3642, 2012, doi: 10.1021/am300722d.
- [17] M. S. Khan, R. Yadav, R. Vyas, A. Sharma, M. K. Banerjee, and K. Sachdev, "Synthesis and evaluation of reduced graphene oxide for supercapacitor application," *Mater. Today Proc.*, vol. 30, no. xxxx, pp. 153–156, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.403.
- [18] J. Shen, M. Shi, B. Yan, H. Ma, N. Li, and M. Ye, "Ionic Liquid-Assisted One-Step Hydrothermal Synthesis of TiO₂-Reduced Graphene Oxide Composites," *Nano Res.*, vol. 4, no. 8, 2011, doi: 10.1007/s12274-011-0136-7.
- [19] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [20] G. Shao, Y. Lu, and F. Wu, "Graphene oxide : the mechanisms of oxidation and exfoliation," pp. 4400–4409, 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6294-5.
- [21] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, and Y. Wang, "Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 21, pp. 10694–10701, 2011, doi: 10.1021/jp2008804.
- [22] H. Awang and N. I. Talalah, "Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Titanium (rGO-TiO₂) Composite Using a Solvothermal and Hydrothermal Methods and Characterized via XRD and UV-Vis," *Nat. Resour.*, vol. 10, no. 02, pp. 17–28, 2019, doi: 10.4236/nr.2019.102002.
- [23] H. Wu *et al.*, "Facile hydrothermal synthesis of TiO₂ nanospindles-reduced graphene oxide composite with a enhanced photocatalytic activity," *J. Alloys Compd.*, vol. 623, pp. 298–303, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.10.153.