

## Sintesis Komposit $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ dengan Metode Sonikasi

### *Synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ Composite using Sonication Method*

Ervina Dwi Inggawati, Vina Nurul Istighfarini<sup>\*</sup>), Anton Prasetyo  
 Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi,  
 Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim, Malang  
<sup>\*</sup>E-mail: vinoganessa@gmail.com

#### ABSTRACT

Composite  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  heterojunction photocatalyst has been prepared by sonication methods. The heterojunction material  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  was synthesized using an ultrasonic cleaning bath for 4 hours, by mixing  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{TiO}_2$  with variations in the comparison of mol 1:1, 1:2, 1:4 and 1:6. Characterization with XRD showed heterojunction material consisting of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , anatase, rutile, and  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . The surface was observed by SEM which showed the morphology of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  were spherical  $\text{TiO}_2$  and plate-like  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . The band gap energy of heterojunction material with a variation in mol  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} : \text{TiO}_2$  of 1:1, 1:2, 1:4 and 1:6 are 3.09; 3.10; 3.15; and 3.16 eV respectively. The all of band gap energy is lower than the band gap energy of  $\text{TiO}_2$  anatase and higher than the band gap energy of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

**Keywords:** composite photocatalyst, heterojunction, sonochemical,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{TiO}_2$ .

#### PENDAHULUAN

Salah satu jenis limbah industri adalah zat warna yang dihasilkan dari industri tekstil. Teknik pengolahan limbah zat warna telah banyak dikembangkan diantaranya adalah adsorpsi, flokulasi, fotokatalisis, dan koagulasi. Metode fotokatalisis dilaporkan oleh banyak pihak mempunyai kemampuan yang baik dan efektif dalam mendegradasi limbah zat warna (Prado *et al.*, 2008).

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  adalah senyawa berstruktur Aurivillius lapis tiga yang dilaporkan mempunyai potensi untuk digunakan pada teknologi fotokatalis dengan energi celah pita sebesar 2,95 eV (Gu *et al.*, 2017). Senyawa lain yang banyak dilaporkan berpotensi sebagai material fotokatalis adalah titanium (IV) oksida ( $\text{TiO}_2$ ) dengan energi celah pita 3,0-3,2 eV (Henderson, 2011). Sebagai material fotokatalis,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dan  $\text{TiO}_2$  mempunyai beberapa kelemahan yaitu: (a) bekerja pada daerah sinar ultra violet (UV), dan (b) mempunyai laju rekombinan yang tinggi (Shi *et al.*, 2015 ; Henderson, 2011). Beberapa cara yang dapat dilakukan untuk mengatasi masalah tersebut adalah: (a) melakukan pendopongan dengan atom logam atau non logam, dan (b) membuat material komposit *heterojunction* dengan material semikonduktor berenergi celah pita sempit (Lin *et al.*, 2013 ; Li *et al.*, 2013).

Sintesis komposit  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  telah dilaporkan oleh Li *et al.* (2013) dan Chen *et al.* (2013) dengan menggunakan metode yang berbeda. Li *et al.* (2013) mensintesis komposit

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  dengan metode presipitasi-kalsinasi dan dilanjutkan dengan proses impregnasi. Komposit  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  yang diperoleh mempunyai sifat yang lebih bagus yaitu: (a) mempunyai kemampuan menyerap sinar pada daerah sinar tampak, dan (b) laju rekombinan elektron-hole yang lebih lambat dibandingkan  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dan  $\text{TiO}_2$ . Chen *et al.* (2013) juga mensintesis material komposit  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  dengan dua jalur reaksi yaitu oksidasi anodik dan dilanjutkan dengan metode hidrotermal. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa material komposit  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  mempunyai laju rekombinan yang lebih lambat dibandingkan dengan  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dan  $\text{TiO}_2$ . Selain itu, komposit yang dihasilkan mempunyai kemampuan degradasi metil orange yang lebih baik. Hal tersebut menunjukkan bahwa pembentukan material komposit dapat memperbaiki sifat fotokatalis dari  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dan  $\text{TiO}_2$ .

Kinerja fotokatalis juga dipengaruhi oleh ukuran dan distribusi partikel. Semakin kecil dan seragam ukuran partikelnya maka kinerja foto katalitik akan semakin meningkat. Hal ini dikarenakan luas permukaan yang semakin besar. Salah satu metode sederhana dan menghasilkan ukuran partikel yang sangat kecil adalah metode sonikasi (Suslick *et al.*, 1987). Kelebihan metode sonikasi yaitu: (a) waktu yang diperlukan relatif cepat, (b) alat yang relatif sederhana, (c) suhu yang digunakan rendah, dan (d) menghasilkan partikel dengan

ukuran yang seragam. Oleh karena itu, dalam penelitian ini dilakukan sintesis material komposit *heterojunction*  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  dengan metode sonikasi. Sampel yang diperoleh dikarakterisasi dengan menggunakan: (a) teknik difraksi Sinar-X untuk mengidentifikasi senyawa yang terbentuk, (b) *scanning electron microscopy* (SEM) untuk mengetahui morfologi dan ukuran partikel, dan (d) *diffuse reflectance spectroscopy* (DRS) untuk mengetahui nilai energi celah pita.

### METODE

Sintesis  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dilakukan dengan metode reaksi keadaan padatan yaitu dengan penggerusan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich) dan  $\text{TiO}_2$  (Sigma-Aldrich) selama 1 jam dan ditambahkan aseton untuk membantu penghomogenan. Serbuk campuran kemudian dikalsinasi selama 8 jam pada suhu  $500^\circ\text{C}$ . Perlakuan tersebut diulang untuk sampel yang sama pada suhu kalsinasi 600, 700, 800, dan  $900^\circ\text{C}$ .

Sintesis komposit  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  dilakukan dengan mencampurkan  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dan  $\text{TiO}_2$  (Sigma-Aldrich) dengan perbandingan mol 1/1, 1/2, 1/4, dan 1/6. Selanjutnya ditambahkan 20 mL aqua DM dan 40 mL etanol (*p.a.*). Tahap sonikasi dilakukan menggunakan *ultrasonic cleaning bath* (Branson *Ultrasonics* model B3510-MT) selama 4 jam, kemudian diupkan dalam oven selama 2 jam pada suhu  $105^\circ\text{C}$ . Hasil penguapan dikalsinasi selama 8 jam pada suhu  $550^\circ\text{C}$ .

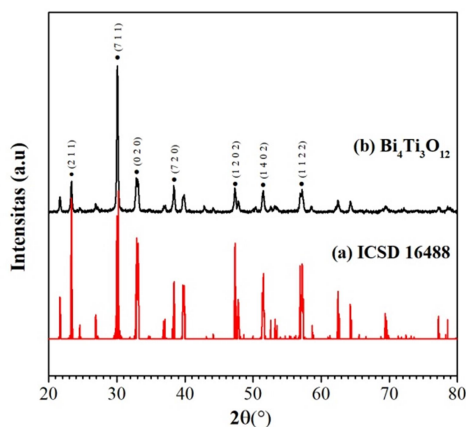
Identifikasi fasa senyawa hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan seperangkat alat difraksi Sinar-X (XRD Panalytical E'xpert pro). Pengukuran dilakukan pada rentang  $2\theta$  ( $^\circ$ ): 10-90. Morfologi partikel diidentifikasi dengan SEM (JSM 6510LV), sedangkan energicelah pita diukur dengan spektrometer UV-Vis DRS (Thermo Scientific Evolution 220).

### HASIL DAN PEMBAHASAN

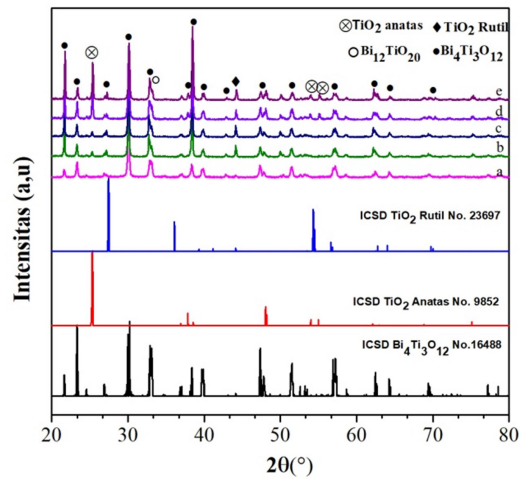
#### Karakterisasi menggunakan XRD

Pola difraksi sinar-X senyawa  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ditampilkan pada Gambar 1. Pola difraksi sinar-X yang diperoleh mempunyai kesesuaian dengan data standar XRD  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  pada *International Crystallography Standard Data* (ICSD) no.16488 dengan grup ruang *Aba2*. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  telah berhasil disintesis. Pengotor tidak ditemukan pada sampel yang ditandai dengan tidak adanya puncak-puncak selain puncak  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Pola difraksi sinar-X komposit  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  ditampilkan pada Gambar 2. Identifikasi fasa dilakukan dengan membandingkan standar dari  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (ICSD No. 16488),  $\text{TiO}_2$  fasa anatas (ICSD No. 9852), dan  $\text{TiO}_2$  fasa rutil (ICSD No. 23697). Dari difraktogram tersebut diketahui bahwa material komposit tersusun atas  $\text{TiO}_2$  anatas dan rutil,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dan senyawa pengotor  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . Perubahan rasio molar komposisi ditandai dengan perubahan nilai intensitas dari puncak-puncak difraksi khas  $\text{TiO}_2$  (anatase dan rutil) yang semakin tinggi seiring dengan kenaikan konsentrasi  $\text{TiO}_2$ . Diperolehnya dua fasa  $\text{TiO}_2$  dalam bentuk anatase dan rutil disebabkan karena: (a) prekursor yang digunakan tidak murni anatase, dan (b) suhu kalsinasi pada  $550^\circ\text{C}$  mengakibatkan perubahan fasa dari anatase ke rutil. Adapun fasa pengotor  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  dimungkinkan sebagai hasil reaksi antara  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dengan  $\text{TiO}_2$ . Pola difraksi sinar-X juga menunjukkan bahwa tidak ada perubahan derajat kristalinitas dengan perubahan rasio molar komposisi komposit.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X: a.  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , b.  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2(1/1)$ , c.  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2(1/2)$ , d.  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2(1/4)$ , dan e.  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2(1/6)$

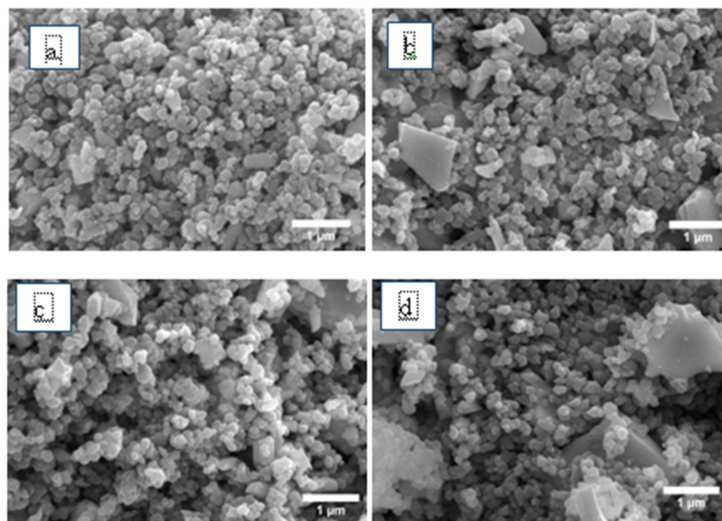
**Karakter Hasil SEM**

Morfologi partikel material komposit  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  (1/1, 1/2, 1/4, dan 1/6) ditampilkan pada Gambar 3. Diperoleh hasil bahwa morfologi partikel material komposit adalah *spherical* dan *plate-like* (lempengan). Bentuk partikel *spherical* menunjukkan adanya senyawa  $\text{TiO}_2$  (Anandan *et al.*, 2014), sedangkan bentuk partikel *plate-like* merupakan morfologi khas senyawa  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (He *et al.*, 2014). Gambar 3 juga menunjukkan bahwa sampel terdiri dari senyawa  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

(bentuk partikel *plate-like*) dengan  $\text{TiO}_2$  (bentuk partikel *spherical*) yang menempel di permukaannya. Ukuran partikel  $\text{TiO}_2$  yang diperoleh berada pada kisaran 200-350 nm.

**Spektra DRS**

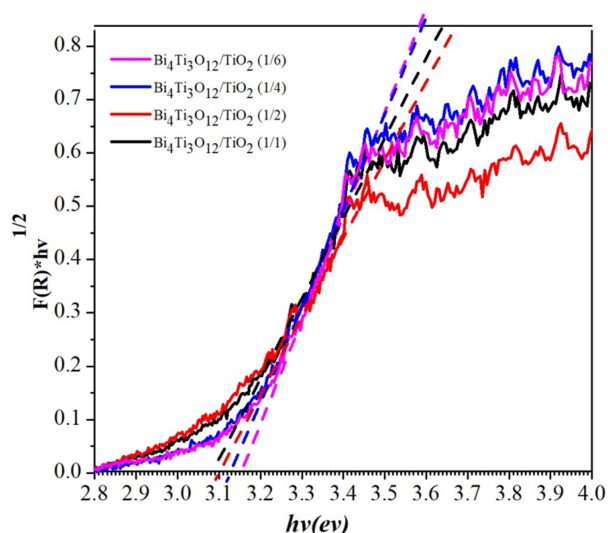
Energi celah diperoleh dari perhitungan dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk pada spectra DRS yang diperoleh. Metode *Tauc plot* yang digunakan ditampilkan pada Gambar 4 dan energi celah pita yang diperoleh dirangkum pada Tabel 1.



Gambar 3. Gambar SEM:(a)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  (1:1), (b)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  (1:2), (c)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  (1:4), dan (d)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  (1:6) pada perbesaran 20.000x

Tabel 1. Energi celah pita material komposit  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ 

Material	Energi celah pita (eV)	Panjang gelombang (nm)
$\text{TiO}_2$ Anatas (Ambati dan Gogate, 2018)	3,20	387,75
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ (1/1)	3,09	401,24
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ (1/2)	3,10	399,95
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ (1/4)	3,15	393,06
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ (1/6)	3,16	392,36
$\text{TiO}_2$ Rutil (Zhang, et al, 2014)	3,00	413,60
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Liu, et al, 2017)	2,95	420,61

Gambar 4. Spektra DRS hubungan antara  $(FR*hv)^{1/2}$  dengan energi celah pita ( $hv$ ) dari sampel  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  pada perbandingan mol: 1/1, 1/2, 1/4 dan 1/6

### KESIMPULAN

Material fotokatalis komposit  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  yang disintesis dengan metode sonikasi terdiri atas senyawa:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{TiO}_2$  anatas,  $\text{TiO}_2$  rutil, dan senyawa pengotor yang berupa  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ . Bentuk morfologi partikel berupa *spherical* ( $\text{TiO}_2$ ) dan *plate-like* ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ). Data DRS menunjukkan bahwa energi celah  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  dipengaruhi oleh rasio konsentrasi komposisi penyusunnya.

### DAFTAR PUSTAKA

Ambati, R., Gogate, P.R., 2018, Ultrasound assisted synthesis of iron doped  $\text{TiO}_2$  catalyst, *Ultrason Sonochem*, 40: 91-100  
 Anandan, S., Sivasankar, T., Lana-Villarreal, T., 2014. Synthesis of  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  Nanoparticles via Sonochemical Approach for the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Visible Light

Illumination. *Ultrason. Sonochem.* 21 (6): 1964-1968.

Chen, K., Hu, R., Feng, X., Xie, K., Li, Y., Gu, H., 2013.  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  Heterostructure: Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activity. *Ceram. Int.* 39 (8), 9109-9114

Gu, D., Qin, Y., Wen, Y., Li, T., Qin, L., Seo, H.J., 2017. Electronic Structure and Optical Properties of V-Doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 695: 2224-2231.

He, H., Yin, J., Li, Y., Zhang, Y., Qiu, H., Xu, J., Xu, T., Wang, C., 2014. Size Controllable Synthesis of Single-Crystal Ferroelectric  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Nanosheet Dominated with  $\{0\ 0\ 1\}$  Facets toward Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activities. *Appl. Catal. B-Environ.* 156-157: 35-43.

- Liu Y., Zhu G., Gao J., Hojamberdiev M., Zhu R., Wei X., Guo, Q., Liu P., 2017, Enhanced Photocatalytic Activity of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Nanosheets by  $\text{Fe}^{3+}$ -doping and The Addition of Au Nanoparticles: Photodegradation of Phenol and Bisphenol A. *Appl. Catal. B-Environ.* 200: 72–82
- Henderson, M. A., 2011. A Surface Science Perspective on  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* 66 (6–7): 185–297.
- Li, Y., Dang, L., Han, L., Li, P., Wang, J., Li, Z., 2013. Iodine-Sensitized  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity on Degradation of Phenol. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 379,146–51.
- Xue, L., Guan, Q., Zhang, Y., Liu, T., Zou, C., Liu, C., Zhai, H., 2013. Visible Light Photocatalytic Properties of  $\text{Bi}_{3.25}\text{Eu}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Nanowires. *J. Phys. Chem. Solids.* 74 (9): 1254–62.
- Prado, A.G.S., Bolzon, L.B., Pedroso, C.P., Moura, A.O., Costa, L.L., 2008.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  as Efficient and Recyclable Photocatalyst for Indigo Carmine Degradation. *Appl. Catal. B-Environ.* 82 (3-4): 219–224.
- Shi, H., Tan, H., Zhu, W.B., Sun, Z., Ma, Y., Wang, E., 2015. Electrospun Cr-Doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Heterostructure Fibers with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Properties. *J. Mater. Chem. A.*, 2015(3): 6586-6591
- Suslick, K.S., Casadonte, D.J., Green, M.L.H., Thompson, M.E., 1987. Effects of High Intensity Ultrasound on Inorganic Solids. *Ultrasonics* 25 (1): 56–59.
- Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., Yu, J., 2014, New Understanding of The Difference of Photocatalytic Activity Among Anatase, Rutile and Brookite  $\text{TiO}_2$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 20382.

