

**PREPARASI DAN KARAKTERISASI KOBALT OKSIDA TEREMBAN
TIMAH DIOKSIDA (CoO_x@SnO₂) SEBAGAI FOTOKATALIS**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COBALT OXIDE
SUPPORTED TIN OXIDE (CoO_x@SnO₂) AS PHOTOCATALYSTS**

Etifebriani, A.K. Prodjosantoso*, Cahyorini Kusumawardani[†]

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

*e-mail: prodjosantoso@yahoo.com

[†]e-mail: irienuny@yahoo.com

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mempersiapkan dan mempelajari karakter senyawa CoO_x@SnO₂ dengan variasi konsentrasi Co 1% dan 2,5%.

Senyawa SnO₂ dihasilkan dari reaksi antara SnCl₄ dan NH₄OH yang dilanjutkan dengan kalsinasi. Karakterisasi hasil dilakukan dengan FTIR, XRD, spektroskopi UV-Vis, dan SEM/EDX. Uji adsorpsi dilakukan pada keadaan gelap dengan mencampurkan katalis CoO_x@SnO₂ ke dalam larutan metil orange dengan variasi konsentrasi yang beragam.

Analisis XRD menunjukkan ukuran kristal CoO_x@SnO₂ 1% dan 2,5% adalah 40,0868 dan 34,7465 nm. Energi celah pita CoO_x@SnO₂ 1% dan 2,5% adalah 1,79 eV dan 1,83 eV. Hasil SEM menunjukkan bahwa ukuran partikel CoO_x@SnO₂ berkisar antara 0,089 – 0,380 μm. Spektra EDX menunjukkan kandungan Co di dalam senyawa CoO_x@SnO₂ sebesar 0,1%. Uji adsorpsi pada keadaan gelap katalis CoO_x@SnO₂ mengikuti pola isoterm Langmuir. Kapasitas adsorpsi untuk masing-masing katalis CoO_x@SnO₂ dengan variasi konsentrasi Co 1% dan 2,5% berturut-turut 3,274394 dan 3,877472 (x10⁻⁶) mol/gram.

Kata kunci: Adsorpsi, CoO_x@SnO₂, fotokatalis

Abstract

This research was aimed to prepare and to characterise of CoO_x@SnO₂ by 1% and 2.5% of Co composition.

SnO₂ was resulted from the reaction of SnCl₄ with NH₄OH followed by calcination process. The samples were characterised by using FTIR, XRD, UV-Vis Spectroscopy, and SEM/EDX methods. Adsorption was carried out in the dark condition by mixing of the CoO_x@SnO₂ on various concentrations of metyl orange solution.

XRD analysis showed that the crystal size of 1% and 2.5% CoO_x@SnO₂ were 40.0868 nm and 34.7465 nm, respectively. Band gap energy of 1% and 2.5% CoO_x@SnO₂ were 1.79 and 1.83 eV. The SEM showed that the particle size of CoO_x@SnO₂ were between 0.089 and 0.380 μm. The EDX analysis illustrated that the amount of Co in CoO_x@SnO₂ is 0.1%. Adsorption capacity of the samples followed Langmuir isotherm pattern, i.e. 3.274394 and 3.877472 (x10⁻⁶) moles/gram for 1% and 2.5% Co, respectively.

Keywords: Adsorption, CoO_x@SnO₂, photocatalysts

PENDAHULUAN

Pesatnya perkembangan sektor industri menimbulkan permasalahan baru bagi lingkungan; salah satunya yaitu pencemaran. Limbah cair yang dihasilkan dari kegiatan industri mengandung bahan-bahan berbahaya dan beracun yang dapat mengganggu proses-proses biologi yang terjadi di dalam perairan. Pencemaran air oleh logam-logam berat maupun limbah-limbah organik dapat berasal dari proses-proses industri seperti industri metalurgi, industri penyamakan kulit, industri pembuatan fungisida, industri cat dan industri tekstil [1].

Limbah cair tekstil mengandung zat warna yang umumnya dibuat dari senyawa azo dan turunannya yang merupakan gugus benzen. Gugus benzen sangat sulit didegradasi atau dibutuhkan waktu yang lama untuk mendegradasikannya. Salah satu zat warna sintesis yang digunakan dalam industri tekstil adalah metil orange. Metil orange merupakan salah satu zat warna azo yang digunakan sebagai pewarna tekstil, gelas dan cat [2]. Zat warna azo mempunyai sistem

kromofor gugus azo ($-N=N-$) yang berikatan dengan gugus aromatik [3].

Salah satu metode untuk menanggulangi limbah tekstil yang dapat menjadi alternatif pilihan yaitu fotodegradasi dengan menggunakan fotokatalis. Dengan metode fotodegradasi ini, zat warna akan diurai menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana yang lebih aman untuk lingkungan [4-6]. Kemampuan sinar UV dalam mendegradasi zat warna dapat dioptimalkan dengan menggunakan fotokatalis. Timah dioksida (SnO_2) dikenal sebagai fotokatalis yang mampu mempercepat reaksi oksidasi yang diinduksi oleh cahaya. Keunggulan penggunaan semikonduktor fotokatalis ini antara lain dapat melakukan mineralisasi total terhadap polutan organik, harganya murah, prosesnya relatif cepat, tidak beracun dan punya kemampuan penggunaan jangka panjang.

Namun, penggunaan SnO_2 dalam bentuk serbuk tidak cukup efektif karena SnO_2 memiliki energi celah pita yang besar ($\pm 3,6$ eV) [7]. Selain itu, SnO_2 hanya dapat bekerja pada daerah sinar UV. Penggunaan SnO_2 dapat ditingkatkan diantaranya

dengan mengembangkan CoO_x yang memiliki energi celah pita (E_g) relatif rendah dan mampu bekerja pada dengan bantuan sinar IR yang jumlahnya lebih melimpah daripada UV. Senyawa kobalt oksida teremban timah dioksida ($\text{CoO}_x@SnO_2$) diharapkan dapat mempercepat reaksi oksidasi yang diinduksi oleh cahaya.

Dalam penelitian ini, dilakukan kajian tentang efektivitas degradasi zat warna metil orange menggunakan fotokatalis kobalt oksida teremban timah dioksida ($\text{CoO}_x@SnO_2$).

METODE PENELITIAN

Preparasi SnO_2 dan $CoO_x@SnO_2$

Senyawa SnO_2 di preparasi dengan metode sol gel. Sebanyak 1 mol $SnCl_4$ direaksikan dengan 4,1 mol NH_4OH kemudian dikalsinasi pada temperatur 900°C selama 4 jam. Fotokatalis $CoO_x@SnO_2$ dipreparasi dengan cara mencampurkan 1,5071 gram SnO_2 dengan 0,0291 gram $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dan ditambahkan akuades sampai volumenya 25 mL. Larutan diuapkan sambil di aduk. Larutan yang hampir kering disaring dan dikalsinasi pada temperatur 900°C selama 4 jam.

Karakterisasi dan uji adsorpsi pada keadaan gelap $CoO_x@SnO_2$

Senyawa $Sn(OH)_4$ di karakterisasi menggunakan FTIR-Horizon MB300 pada kisaran bilangan gelombang $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Senyawa $CoO_x@SnO_2$ dikarakterisasi dengan XRD *Lab-X Type 6000 Shimadzu Japan* untuk mengetahui struktur dan ukuran kristal, menggunakan radiasi $Cu\ K\alpha$ monokromatik dengan panjang gelombang (λ) $1,5406\text{ \AA}$ pada kisaran 2θ antara 3 sampai 90° .

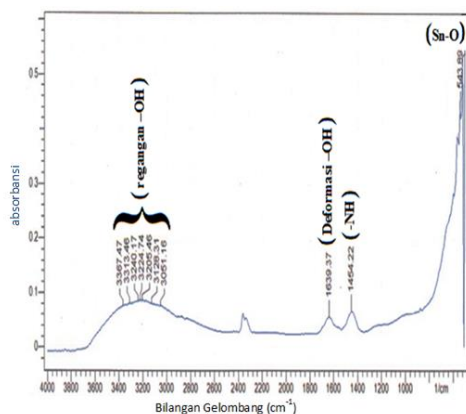
Morfologi, ukuran partikel dan kandungan unsur dalam senyawa di karakterisasi dengan SEM/EDX merk *JEOL JED-2300* yang beroperasi pada 20 keV. Besarnya energi celah pita diukur dengan menggunakan UV-Vis *1700 Pharmaspec Spectrophotometer Specular Reflectance Attachment* pada kisaran panjang gelombang 200-800 nm.

Uji adsorpsi dilakukan pada keadaan gelap dengan mencampurkan 10 mL metil orange dengan variasi konsentrasi (1,5; 2; 3; 4; 6; 8; dan 10×10^{-6} mol/L) dan ditambahkan 0,05 gram $CoO_x@SnO_2$ lalu diaduk dalam shaker selama 24 jam. Filtrat diukur

absorbansinya pada panjang gelombang maksimal (464 nm) untuk menentukan jumlah metil orange teradsorpsi dalam katalis dengan menggunakan *spectronic 20*.

HASIL DAN DISKUSI

Reaksi antara SnCl_4 dan NH_4OH menghasilkan $\text{Sn}(\text{OH})_4$ yang berwarna putih. Hasil karakterisasi $\text{Sn}(\text{OH})_4$ dengan menggunakan FTIR dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektrum Inframerah $\text{Sn}(\text{OH})_4$

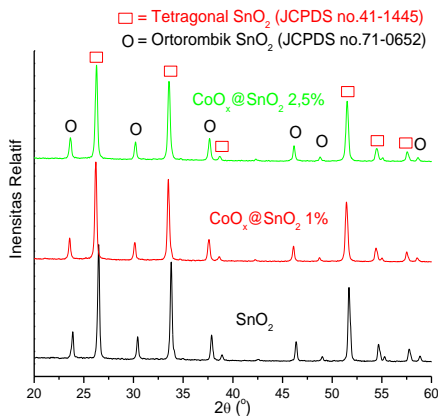
Gambar 1. menunjukkan spektrum inframerah dari $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Spektra pada bilangan gelombang 3700-3000 cm^{-1} menunjukkan regangan OH, bilangan gelombang 1639,37 cm^{-1} menunjukkan deformasi -OH dari air, serta pita -NH dari amonia ditunjukkan pada bilangan gelombang 1454,22 cm^{-1} [8]. Spektrum inframerah juga menunjukkan adanya pita -NH yang

mengindikasikan masih adanya pereaksi NH_4OH yang terperangkap di dalam gel $\text{Sn}(\text{OH})_4$ setelah proses penyaringan dan pencucian endapan. Pita tajam pada 543,89 cm^{-1} menunjukkan regangan Sn-O pada Sn-O-H.

Spektra SnO_2 hasil sintesis yang ditunjukkan pada difraktogram Gambar 2. memiliki 3 puncak utama pada posisi 2θ 26,4702°, 33,7665° dan 51,6742°. Struktur dari SnO_2 dan $\text{CoO}_x@ \text{SnO}_2$ dianalisis dengan cara membandingkan data JCPDS standar SnO_2 dengan nilai 2θ difraktogram sampel.

Gambar 2 menunjukkan adanya puncak-puncak difraksi yang khas dari material SnO_2 pada $2\theta = 26^\circ, 33^\circ, 38^\circ, 51^\circ, 54^\circ$ dan 57° sesuai dengan bidang kristal (110), (101), (200), (211), (220), dan (002) yang merupakan karakteristik bidang kristal tetragonal SnO_2 (JCPDS no. 41-1445). Selain puncak-puncak tersebut, Gambar 2 juga menunjukkan puncak-puncak difraksi lain yang khas dari material SnO_2 pada $2\theta = 23^\circ, 30^\circ, 37^\circ, 46^\circ, 51^\circ,$ dan 58° sesuai dengan bidang kristal (110), (111), (021), (022), (130), dan (113) yang merupakan karakteristik bidang

kristal ortorombik SnO₂ (JCPDS no. 71-0652). Hal tersebut menunjukkan bahwa di dalam material SnO₂ yang disintesis terdapat dua fasa yaitu fasa tetragonal dan fasa ortorombik.



Gambar 2. Difraktogram SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ 1% dan 2,5%

Ukuran kristal SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ pada variasi konsentrasi Co dihitung menggunakan persamaan Scherrer yaitu :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ukuran kristal SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ dengan variasi konsentrasi Co ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Ukuran kristal SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ 1% dan 2,5%

Konsentrasi Co (%)	Ukuran kristal (nm)
0,00	42,0673
1,00	40,0868
2,50	34,7465

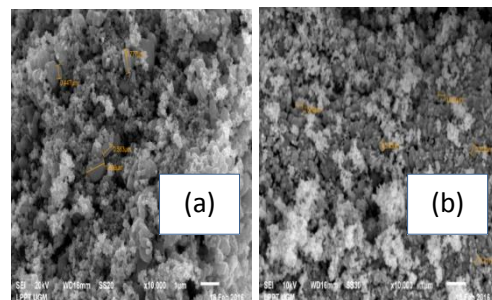
Berdasarkan Tabel 1. Didapatkan ukuran kristal CoO_x@SnO₂ dengan variasi konsentrasi Co berkisar antara 34 – 40 nm dan terdapat kecenderungan kristal yang semakin kecil dengan bertambahnya kobalt.

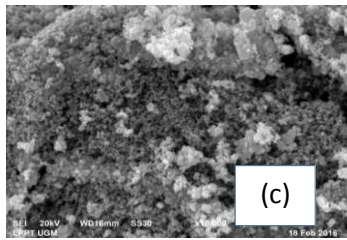
Hasil SEM senyawa SnO₂ menunjukkan bahwa masing-masing partikel senyawa ini memiliki morfologi yang berbentuk tidak seragam. *Electron micrograph* senyawa SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ 1% dan 2,5% berturut-turut ditunjukkan pada Gambar 3.

Ukuran partikel kristal dapat ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2 . Ukuran partikel senyawa SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ 1% dan 2,5%

Sampel	Ukuran Partikel (μm)
SnO ₂	0,080-1,006
CoO _x @SnO ₂ 1%	0,091-0,380
CoO _x @SnO ₂ 2,5%	0,089-0,151





Gambar 3. Hasil SEM Senyawa SnO₂ (a); CoO_x@SnO₂ 1% (b); CoO_x@SnO₂ 2,5% (c) dengan Perbesaran 10.000x

Karakterisasi dengan EDX dapat digunakan untuk mengetahui persentase unsur Sn dan Co yang ada didalam senyawa SnO₂ dan CoO_x@SnO₂. Dari spektra EDX diperoleh perbandingan jumlah atom pada SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ 1% dan 2,5% seperti yang dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Kandungan unsur dalam senyawa SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ 1% dan 2,5%

Katalis	Jumlah Sn (%)	Jumlah Co (%)
SnO ₂	15,86	0
CoO _x @SnO ₂ 1%	14,43	0,1
CoO _x @SnO ₂ 2,5%	14,79	0,1

Hasil karakterisasi EDX menunjukkan *impregnasi* senyawa CoO_x telah berhasil dilakukan dalam senyawa SnO₂. Selain itu, dari hasil EDX dapat dilihat bahwa penambahan CoO_x yang optimal pada CoO_x@SnO₂ 1% karena dengan konsentrasi Co yang rendah

didapatkan jumlah Co yang sama dengan penambahan Co pada konsentrasi yang lebih besar.

Energi celah pita (E_g) mempengaruhi kemampuan fotokatalitik suatu katalis, sehingga sangat penting dilakukan pengukuran. Data reflektansi yang diperoleh dari pengukuran UV-Vis digunakan untuk menghitung energi celah pita (E_g) dengan menggunakan persamaan *Kubelka-Munk*.

Perhitungan energi celah pita pada sampel dengan menggunakan metode *Kubelka-Munk* diperoleh dari hubungan antara eV dengan $(F(R'_{\infty} \times hv)^{1/2}$. Besarnya energi celah pita dari SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Energi celah pita (E_g) pada SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ 1% dan 2,5%

Sampel	Energi celah pita (eV)
SnO ₂	3,01
CoO _x @SnO ₂ 1%	1,78
CoO _x @SnO ₂ 2,5%	1,83

Berdasarkan Tabel 4. dapat diketahui bahwa CoO_x yang diimbangkan pada senyawa SnO₂ dapat menurunkan energi celah pita dari senyawa SnO₂.

Kapasitas adsorpsi katalis dihitung dengan menggunakan

persamaan Langmuir dan Freundlich untuk mengetahui pola isotermnya. Grafik isoterm Langmuir didapatkan dengan mengalurkan c terhadap c/m dengan C merupakan konsentrasi metil orange setelah 24 jam (mol/L) dan m merupakan jumlah metil orange teradsorpsi pada tiap 1 gram katalis. Perhitungan nilai b pada isoterm adsorpsi Langmuir dapat dilihat pada persamaan dibawah ini:

$$\frac{c}{m} = \frac{c}{b} + \frac{1}{K_L b}$$

Grafik isoterm Freundlich didapatkan dengan mengalurkan $\log C$ dengan $\log m$. Kapasitas adsorpsi katalis dapat ditentukan melalui isoterm Freundlich dengan persamaan:

$$\log c = \log k + \frac{1}{n} \log m$$

Tabel 5. Kapasitas adsorpsi senyawa SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ 1% dan 2,5%

Katalis	Persamaan Garis Langmuir
SnO ₂	Y = 0,6238x-0,8381 R ² = 0,9784
CoO _x @SnO ₂ 1%	Y = 0,3504x-0,4441 R ² = 0,9827
CoO _x @SnO ₂ 2,5%	Y = 0,2579x-0,3093 R ² = 0,98765

Nilai R pada pola isoterm adsorpsi Langmuir lebih tinggi dari pada nilai R pada pola isoterm adsorpsi Freundlich yaitu lebih

mendekati satu. Jadi, dapat disimpulkan bahwa adsorpsi pada degradasi metil orange oleh katalis SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ 1% dan 2,5% mengikuti pola isoterm Langmuir.

Tabel 6. Kapasitas adsorpsi senyawa SnO₂ dan CoO_x@SnO₂ 1% dan 2,5%

Katalis	Kapasitas adsorpsi (x10 ⁻⁶) (mol/gram)
SnO ₂	1,603078
CoO _x @SnO ₂ 1%	3,274394
CoO _x @SnO ₂ 2,5%	3,877472

SIMPULAN

Senyawa CoO_x@SnO₂ telah berhasil di preparasi. Bentuk strukturnya tetragonal dan ortotombik dengan ukuran kristalnya berkisar antara 34 - 40 nm, sedangkan ukuran partikelnya berkisar antara 0,089 - 0,684 μm. Besar energi celah pitanya berkisar antara 1,78 - 1,83 eV dengan kandungan Co 1%. Uji adsorpsi pada keadaan gelap katalis CoO_x@SnO₂ mengikuti pola isoterm Langmuir.


UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih diberikan kepada Prof A.K. Prodjosantoso, Ph.D. dan Dr. Cahyorini Kusumawardani, M.Si selaku dosen pembimbing tugas akhir.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Redhana, I.W. (1994). Penentuan Isoterm Adsorpsi Amonia dalam Larutan Air oleh Karbon Aktif pada Suhu Kamar. *Laporan Penelitian (Tidak diterbitkan) Program Pra-S2 Kimia Pascasarjana*. ITB.
- [2]. Sabnis, R. W. (2010). *Handbook of Biological Dyes and Stains Synthesis and Industrial Applications*. United State of America: John Wiley & Sons.
- [3]. Endang Widjajanti, Regina Tutik P. & M. Pranjoto Utomo. (2011). Pola Adsorpsi Zeolit Terhadap Pewarna Azo Metil Orange dan Metil Jingga. *Prosiding Seminar Nasional Kimia*. 14 Mei 2011.
- [4]. Cotton, F.A., Wilkinson, G. & Gaus, P.L. (1999). *Basic Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc: New York.
- [5]. Ekimov, A. I., Efros, A. L., & Anuchenko, A. A. (1985). Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystals. *Solid State Communication*. 56(11): 921-924.
- [6]. Gunlazuardi, J. (2001). Fotoelektrokatalisis untuk Detoksifikasi Air. *Prosiding Seminar Nasional Elektrokimia*. 15 Mei 2001.
- [7]. Derbal A, Omeiri S, Bouguelia A, & Trari M. (2008). Characterization of new heterosystem $\text{CuFeO}_2/\text{SnO}_2$ application to visiblelight induced hydrogen evolution. *International Journal Hydrogen Energy*. 33(16): 4274-4282.
- [8]. Socrates, G. (1980). *Infrared characteristic group frequencies*. Wiley: New York.

Artikel ini telah disetujui untuk diterbitkan oleh Pembimbing I pada tanggal 01/04/2016



Prof. A.K. Prodjosantoso, Ph. D.
NIP. 19601028 198503 1 002

Artikel ini telah direview oleh Penguji Utama pada tanggal 31/03/2016



Prof. K.H. Sugiyarto, Ph. D.
NIP. 19480915 196806 1 001