

PREPARASI BESI-DOPED ZINK OKSI-SULFIDA (FE-ZN(O,S)) DENGAN KECACATAN PERMUKAAN UNTUK APLIKASI REAKSI EVOLUSI HIDROGEN

PREPARATION OF FE-DOPED ZINC OXYSULFIDE (FE-ZN(O,S)) WITH SURFACE DEFECT FOR HYDROGEN EVOLUTION REACTION

Hardy Shuwanto^{a*}, Jenni Lie^b, Hairus Abdullah^a, Subur P. Pasaribu^c

^aDepartemen Teknik Industri, Fakultas Teknologi dan Ilmu Komputer, Universitas Prima Indonesia, Indonesia

^bDepartemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Katolik Widya Mandala, Indonesia

^cDepartemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA), Universitas Mulawarman, Indonesia

*Corresponding Author : hardyshuwanto@unprimdn.ac.id

Submitted : 03 Maret 2022

Accepted : 31 Maret 2023

Publish : 25 Mei 2023

ABSTRACT

In this study, Fe-doped Zn(O,S) has been successfully fabricated by a one-step preparation process using the chemical wet method. The Fe-doped Zn(O,S) photocatalysts were studied by varying the content of Fe dopant. The characterizations of Fe-doped Zn(O,S) were carried out by SEM and XRD analyses to determine the morphology and phase of samples. Furthermore, EIS, TPC, DRS, and PL analyses characterized the optical and electrochemical properties. Briefly, Zn(O,S) with 5% Fe exhibited the most optimum condition as compared to other Fe amounts, showing better charge separation with the hydrogen evolution amount of 29000 $\mu\text{mol/g}$ in 10% EtOH solution. Lastly, the proposed mechanism is initially by the trapping of water molecules in the oxygen vacancy (defect) in the Fe-Zn(O,S) sample, followed by the reduction to generate hydrogen (H_2) gas via the intermediate of proton (H^+).

Keywords: Zinc Oxysulfide, Fe dopant, Oxygen Vacancy, Hydrogen

ABSTRAK

Pada penelitian ini, Zn(O,S) yang didoping Fe telah berhasil disintesis dengan satu proses preparasi menggunakan metode *Chemical wet*. Fotokatalis Zn(O,S) yang didoping Fe dipelajari dengan memvariasikan jumlah dopan Fe. Karakterisasi Zn(O,S) yang didoping Fe dilakukan dengan analisis SEM dan XRD untuk mengetahui morfologi dan fasa sampel. Selanjutnya, sifat optik dan elektrokimia dari fotokatalis tersebut dikarakterisasi melalui analisis EIS, TPC, DRS dan PL. Secara singkat, Zn(O,S) dengan jumlah Fe 5% menunjukkan kondisi yang paling optimal dibandingkan dengan jumlah Fe lainnya dimana ia menunjukkan pemisahan muatan yang lebih baik dengan jumlah evolusi hidrogen 29.000 mol/g dalam larutan EtOH 10%. Terakhir, mekanisme yang diusulkan awalnya dengan menjebak molekul air dalam kekosongan oksigen (cacat) dalam sampel Fe-Zn(O,S) diikuti dengan reduksi untuk menghasilkan gas hidrogen (H_2) melalui perantara proton (H^+).

Kata kunci : Zink Oksi-sulfida, Fe dopan, Kecacatan Oksigen, Hidrogen



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/).

PENDAHULUAN

Seperti yang telah diketahui, masalah lingkungan yang serius seperti polusi udara, pencemaran laut, berkurangnya sumber daya alam, penurunan keanekaragaman hayati, dan emisi pemanasan global yang semakin meningkat dengan luar biasa selama beberapa dekade terakhir[1, 2]. Masalah lingkungan ini sebagian besar berasal dari penggunaan sumber energi konvensional (misalnya, bahan bakar fosil, batu bara, minyak bumi, dan gas alam), yang menghasilkan gas buangan yang tidak ramah lingkungan seperti karbon monoksida oleh industri. Oleh karena itu, penggantian sumber energi konvensional tersebut dianggap sebagai solusi yang paling efektif untuk mengurangi dampak negatif terhadap pencemaran lingkungan dan juga untuk tujuan lingkungan yang lebih baik. Baru-baru ini, hidrogen sebagai salah satu energi yang terbarukan yang ramah lingkungan dan menjanjikan telah menarik banyak perhatian. Alasan pemanfaatan sumber energi berbasis hidrogen tidak hanya karena densitas energinya yang lebih tinggi dibandingkan dengan bahan bakar konvensional[3], tetapi juga produk sampingan selama proses pembakarannya hanya berupa air. Tetapi bagaimanapun juga, produksi hidrogen saat ini secara umum masih menggunakan metode tradisional atau konvensional yang masih membutuhkan sumber alami dan mengeluarkan karbon dioksida sebagai produk sampingan yang dapat memperburuk pemanasan global[4]. Oleh karena itu, sangat diperlukan pengembangan metode yang mudah, hijau, dan efisien untuk menghasilkan sumber energi hidrogen yang murah dan tidak beremisi karbon.

Untuk mengatasi masalah tersebut, banyak metode dikembangkan untuk menghasilkan hidrogen seperti steam reforming, perengkahan termokatalitik, elektrokatalisis, dan fotokatalisis[5-7]. Di antara metode-metode tersebut, reaksi fotokatalitik evolusi hidrogen telah dipelajari secara ekstensif karena kesederhanaan dalam prosesnya. Hidrogen dapat dengan mudah dihasilkan dengan mencampurkan air dan fotokatalis dalam kondisi dengan iradiasi cahaya. Umumnya, metode fotokatalisis menggunakan material-material anorganik seperti oksida logam[8], sulfida[9], dan fosfida[10]. Beberapa riset terkait fotokatalis menggunakan komposit hibrida dengan sistem komposit antara material organik dan anorganik juga telah banyak dikembangkan[11, 12]. Selain itu, beberapa strategi telah digunakan untuk memperpanjang masa hidup dari elektron dan *hole* yang dihasilkan selama proses fotokatalisis untuk mencegah rekombinasi dari muatan tersebut seperti heterojungsi[13], resonansi plasmon permukaan[14], dan skema-Z[15].

Berdasarkan uraian diatas peneliti tertarik untuk melakukan sintesis material fotokatalis zink oksid-sulfida dengan besi sebagai dopan untuk membuat kecacatan pada struktur nya. Pemilihan zink sebagai *precursor* dalam studi ini adalah karena senyawa oksida atau sulfida dari material zink memiliki pita band yang luas dan bersifat ekonomis. Di sisi lain, besi digunakan sebagai elemen dopan karena memiliki valensi 2+ dan 3+ yang mana dapat menggantikan Zn^{2+} pada struktur matriksnya. Tujuan melakukan kecacatan (*defect*) pada struktur material zink oksid-sulfida adalah untuk memperluas permukaan reaksi dan menghambat proses rekombinasi antara elektron dan *hole* selama proses fotokatalisis. Fotokatalis yang terbentuk kemudian dilakukan uji perfoma untuk menghasilkan gas hidrogen.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zink asetat (Sigma-Aldrich), besi asetat (Echo Chemicals), tioasetamida (Sigma-Aldrich), hidrazin (Merck), air bidestilasi dan etanol 95% (Echo Chemicals). Instrumen-instrumen yang digunakan adalah gas kromatografi (GC-9800, China Chromatography), potensiostat (PGSTAT128N, Autolab), dan uv-vis spektroskopi (V-750, JASCO).

Sintesis Fe-doped Zn(O,S) dengan memanaskan precursor zink asetat (1.1 gram), besi asetat (5 wt%), dan tioasetamida (0.3 gram) dalam air (200 mL) serta penambahan hidrazin sebagai agen pereduksi pada suhu 90 °C selama 4 jam. Untuk tujuan perbandingan, zink oksid-sulfida juga disintesis dengan variasi konten daripada besi dopan dari 0, 2, dan 10 wt%. Penamaan dari sampel yang disintesis adalah FZ-x dimana x adalah jumlah dari Fe yang ditambahkan.

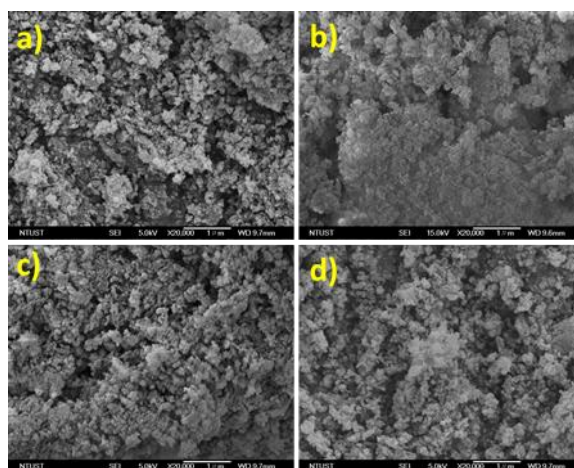
Karakterisasi yang dilakukan pada studi ini adalah analisa *scanning electron microscopy* (SEM), *X-ray diffraction* (XRD), *diffuse reflectance spectroscopy* (DRS), *transient photocurrent* (TPC), *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS), dan fotoluminesensi. Kemudian, pengujian gas hidrogen secara fotokatalitik dilakukan dengan sistem tertutup yang menghubungkan reaktor dengan gas kromatografi. Sebanyak 50 mg sampel

dimasukkan ke dalam reaktor fotokatalisis yang berisi larutan 10% etanol. Setelah *purging* dengan gas argon, lampu UV dengan daya 16 Watt dinyalakan selama 5 jam. Pengukuran gas hidrogen yang dihasilkan dilakukan beberapa kali (*aliquot*) pada interval waktu tertentu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa SEM dan EDS

Morfologi dari FZ-x dengan variasi jumlah Fe dopan ditampilkan pada **Gambar 1**. Gambar dari analisa SEM menunjukkan FZ-x fotokatalis yang dihasilkan tidak terdapat perbedaan secara signifikan. Ukuran dari fotokatalis yang dihasilkan adalah sekitar 10-20 nm. Komposisi unsur-unsur dalam sampel FZ-x fotokatalis dirangkum dalam **Tabel 1**. Dapat dilihat bahwa jumlah Fe dopan dalam FZ-x semakin meningkat seiring dengan bertambahnya jumlah prekursor besi yang ditambahkan. Disisi lain, jumlah oksigen yang terdapat dalam FZ-x fotokatalis semakin berkurang yang mengindikasikan bahwa terdapat nya kecacatan oksigen (*oxygen vacancy*).



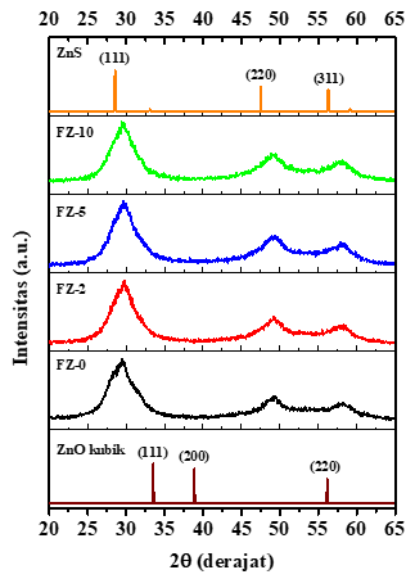
Gambar 1. Morfologi dengan SEM analisis dari Fe-doped Zn(O,S) dengan jumlah Fe (a) 0, (b) 2, (c) 5, dan (d) 10 wt%

Tabel 1. Komposisi unsur dari sampel FZ-x fotokatalis menggunakan analisa EDS.

Sampel	Unsur			
	Fe	Zn	O	S
FZ-0	-	40.07	34.76	25.17
FZ-2	0.51	37.82	31.61	30.06
FZ-5	1.23	36.52	30.69	31.56
FZ-10	2.28	34.99	28.85	33.88

Analisa XRD

Difraktogram dari sampel FZ-x yang disintesis dengan variasi Fe dopan dapat dilihat pada **Gambar 2**. Karakteristik *Bragg peaks* dari FZ-x dapat ditemukan pada $2\theta = 29.1$ (111), 48.5 (220), dan 57.4 (331) yang mana *peak-peak* tersebut terletak diantara zink sulfida kubik (JCPDS 05-566) dan zink oksida (JCPDS 65-2880). Hal ini terjadi karena adanya atom oksigen yang masuk menggantikan atom sulfur pada kisi ZnS sehingga membentuk formasi Zn(O,S) yang mengakibatkan pergeseran peak pada analisa XRD. Hasil XRD ini juga menunjukkan bahwa tidak ada fase kedua yang dihasilkan selama proses preparasi sampel. Di sisi lain, dapat dilihat bahwa dengan variasi Fe yang berbeda, tidak ada perubahan yang signifikan pada sampel yang terbentuk baik dari segi struktur maupun kristalinitas sampel.

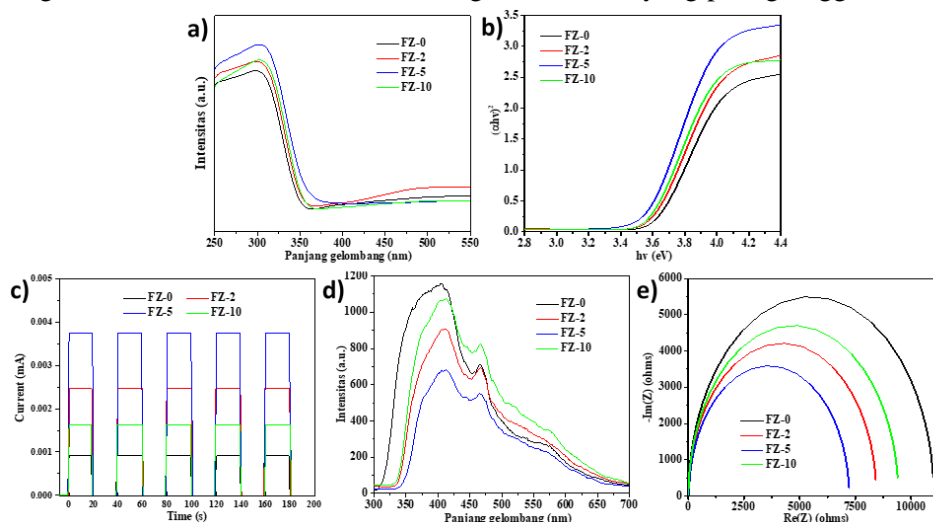


Gambar 2. Difraktogram dari FZ-x fotokatalis menggunakan analisa XRD.

Sifat optik dan elektrokimia

Pada pengujian ini, sifat optik dan elektrokimia dari FZ-x fotokatalis dikarakterisasi dengan metode serapan absorbansi DRS, TPC, EIS dan fotoluminesensi spektroskopi. Dari data DRS, serapan dari material FZ-x fotokatalis terdapat pada panjang gelombang sekitar ~ 320 nm yang merupakan daerah serapan panjang gelombang UV (**Gambar 3a**). Hal ini dapat dibuktikan dengan letak posisi pita (*bandgap*) dari FZ-x yang berkisar 3.5 eV dari perhitungan *Tauc plots* pada **gambar 3b**. Kemudian, pengujian TPC dilakukan untuk mengetahui arus listrik yang dihasilkan ketika material FZ-x fotokatalis diiluminasi dengan cahaya (**Gambar 3c**). diantara FZ-x dengan berbagai variasi jumlah Fe, material FZ-5 menghasilkan arus paling tinggi ketika pencahayaan dengan sinar UV dengan arus listrik yang dihasilkan adalah sebesar $0.0038 \mu\text{A}$.

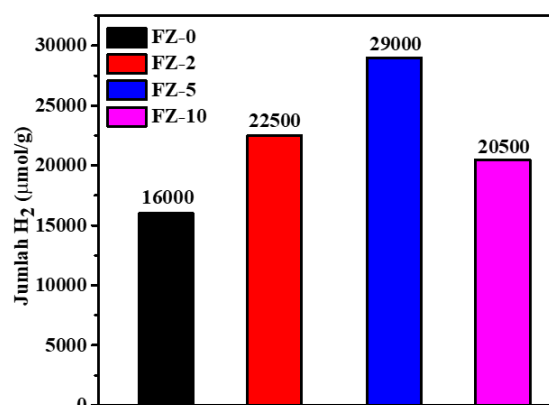
Fotoluminesensi dilakukan untuk mengetahui tingkat rekombinasi antara elektron dan *hole* di material fotokatalis tersebut ketika disinari cahaya. Seperti yang ditampilkan pada **Gambar 3d**, intensitas yang paling rendah ditunjukkan oleh FZ-5 fotokatalis yang mengindikasikan bahwa tingkat rekombinasi dari elektron dan *hole* dalam FZ-5 lebih lambat dibandingkan dengan sampel FZ-x lainnya. Hal yang sama juga ditunjukkan oleh pengukuran EIS yang mana FZ-5 memiliki resistensi yang paling kecil sehingga daya hantar muata pada permukaan fotokatalis dengan antarmuka elektrolit lebih konduktif dibandingkan dengan lainnya. FZ-5 memiliki performa yang paling baik dikarenakan memiliki kandungan kecacatan yang paling tinggi diantara variasi lainnya.



Gambar 3. (a) Spektra DRS, (b) *Tauc plots*, (c) TPC, (d) spektra fotoluminesensi, dan (e) kurva EIS dari sampel FZ-x dalam elektrolit KCl 0.1 M.

Uji reaksi fotokatalitik evolusi hidrogen

Pada pengujian aktivitas fotokatalitik reaksi evolusi hidrogen, jumlah yang dihasilkan oleh FZ-0, FZ-2, FZ-5, dan FZ-10 adalah 16000, 22500, 29000, dan 20500 $\mu\text{mol/g}$ selama 5 jam pada penyinaran cahaya UV dalam larutan 10% etanol. Jumlah hidrogen yang dihasilkan oleh FZ-5 adalah 4 kali lipat lebih tinggi dari pada material standar TiO_2/Pt . Etanol digunakan sebagai *hole scavenger* untuk memerangkap *hole* yang terdapat pada pita valensi ketika penyinaran cahaya UV. Sehingga, elektron yang terbentuk di pita konduksi dapat dimanfaatkan secara efisien untuk mereduksi molekul air yang terperangkap pada kecacatan oksigen (*oxygen vacancy*). Pada mulanya, molekul air akan terlebih dahulu tereduksi menjadi species sementara (*intermediate*) proton (H^+) sebelum kemudian bergabung menjadi gas hidrogen (H_2). Disisi lain, *hole* yang terbentuk pada pita valensi akan mengoksidasi etanol yang kemudian akan membentuk asetaldehida dan asam asetat.



Gambar 4. Jumlah gas hidrogen (H_2) yang dihasilkan dari proses fotokatalisis dalam larutan 10% etanol dengan penyinaran cahaya UV selama 5 jam.

KESIMPULAN

Secara ringkas, Fe-doped Zn(O,S) dengan variasi jumlah Fe dopan telah berhasil disintesis dengan metode *chemical wet* dengan proses satu tahap. Keberhasilan fotokatalis Fe-doped Zn(O,S) yang terbentuk dapat dikonfirmasi dengan analisis SEM dan XRD. Fe-doped Zn(O,S) yang terbentuk memiliki pita *gap* ~ 3.5 eV yang mana memiliki serapan cahaya pada panjang gelombang ~ 320 nm (cahaya UV). Diantara fotokatalis yang divariasikan jumlah Fe dopannya, Zn(O,S) dengan jumlah Fe 5 wt% adalah yang paling optimum baik dari sifat optik maupun elektrokimia. Pengujian aktivitas fotokatalitik reaksi evolusi hidrogen juga dilakukan dengan menggunakan 10% etanol sebagai *hole scavenger* dengan bantuan penyinaran cahaya UV. Jumlah gas hidrogen (H_2) yang dihasilkan oleh FZ-5 adalah 29000 $\mu\text{mol/g}$ selama 5 jam penyinaran. Mekanisme reaksi untuk penghasilan gas H_2 adalah awalnya molekul air terperangkap pada kecacatan oksigen (*oxygen vacancy*) pada FZ-5 dan diikuti dengan reduksi molekul H_2O menjadi *intermediate* H^+ yang kemudian bergabung menjadi gas H_2 .

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Karl, T.R., et al., (1996), *Indices of Climate Change for the United States*. Bulletin of the American Meteorological Society. 77(2): p. 279-292.
- [2] Vrasdonk, E., U. Palme, and T. Lennartsson, (2019), Reference situations for biodiversity in life cycle assessments: conceptual bridging between LCA and conservation biology. The International Journal of Life Cycle Assessment. 24(9): p. 1631-1642.
- [3] Møller, K.T., et al., (2017), Hydrogen - A sustainable energy carrier. Progress in Natural Science: Materials International, 27(1): p. 34-40.
- [4] IPCC, (2013), *Climate Change: The Physical Science Basis*. 2013.
- [5] Chen, J., W. Song, and D. Xu, (2019), Compact Steam-Methane Reforming for the Production of Hydrogen in Continuous Flow Microreactor Systems. ACS Omega, 4(13): p. 15600-15614.
- [6] Chin, S.Y., Y.-H. Chin, and M.D. Amiridis, (2006) Hydrogen production via the catalytic cracking of ethane over Ni/SiO₂ catalysts. Applied Catalysis A: General, 300(1): p. 8-13.

- [7] Dinh, C.-T., et al., (2018) Multi-site electrocatalysts for hydrogen evolution in neutral media by destabilization of water molecules. *Nature Energy*. 4(2): p. 107-114.
- [8] Tian, H., et al., (2019), Oxygen vacancy-assisted hydrogen evolution reaction of the Pt/WO₃ electrocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*,. 7(11): p. 6285-6293.
- [9] Shen, S., et al., (2011), Solar Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution over ZnIn₂S₄ Loaded with Transition-Metal Sulfides. *Nanoscale Research Letters*,. 6: p. 290.
- [10] Cao, S., et al.,(2015), Spectacular photocatalytic hydrogen evolution using metal-phosphide/CdS hybrid catalysts under sunlight irradiation. *Chem Commun (Camb)*,. 51(41): p. 8708-11.
- [11] Ma, J., et al., (2020), Fabrication of PANI-TiO₂/rGO hybrid composites for enhanced photocatalysis of pollutant removal and hydrogen production. *Renewable Energy*, 156: p. 1008-1018.
- [12] Rodionov, I.A.,et al., (2019), Layered Titanate H₂Nd₂Ti₃O₁₀ Intercalated With n-Butylamine: A New Highly Efficient Hybrid Photocatalyst for Hydrogen Production From Aqueous Solutions of Alcohols. *Front Chem*. 7: p. 863.
- [13] Dai, K., et al., (2014), Heterojunction of facet coupled g-C₃N₄/surface-fluorinated TiO₂ nanosheets for organic pollutants degradation under visible LED light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157: p. 331-340.
- [14] Lv, J., et al., (2018), Bi SPR-Promoted Z-Scheme Bi₂MoO₆/CdS-Diethylenetriamine Composite with Effectively Enhanced Visible Light Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity and Stability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,. 6(1): p. 696-706.
- [15] Huo, Y., et al., (2019), All-solid-state artificial Z-scheme porous g-C₃N₄/Sn₂S₃-DETA heterostructure photocatalyst with enhanced performance in photocatalytic CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 241: p. 528-538.