

TiO₂-rGO Composite for Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue Under the Visible Light Illumination

(Komposit TiO₂-rGO untuk Dekolorisasi Larutan Metilen Biru secara Fotokatalisis
Dibawah Iluminasi Sinar Tampak)

Ulfa Farizka Hidayati, Anthoni B. Aritonang*, Lia Destiarti

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura
Jalan Prof. Dr. H. Hadari Nawawi, Pontianak 78124 Kalimantan Barat

ABSTRACT

Titanium dioxide-reduced graphene oxide (TiO₂-rGO) was synthesized by hydrothermal method using TiO₂ powder and rGO precursor from graphite rod by modified Marcano Method. The obtained TiO₂-rGO photocatalyst was characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), and Diffuse reflectance UV (DRUV). Based on XRD diffractogram, it is known that TiO₂ has an anatase crystal phase. In the FTIR spectrum, it was observed that there was an absorption peak at the wavenumber of 1630 cm⁻¹ from the vibration (C=C) as an indication that the C atom was incorporated into the TiO₂ structure. The incorporation of C atoms into the TiO₂ structure to form TiO₂-rGO causes the bandgap energy to decrease from 3.29 eV to 3.20 eV. The photocatalytic activity was tested against decolorization of methylene blue solution for 180 minutes under visible light illumination from a 50 watt LED lamp. Every 10 minutes, absorbance was measured using a UV-Vis spectrophotometer at a wavelength of 664 nm. TiO₂-rGO photocatalyst has better photocatalytic activity with %D of 96.39% under UV light and 84.32% under visible light illumination, while TiO₂ is only able to degrade 93.87% and 36.55%, respectively.

Titanium dioksida-reduced graphene oxide (TiO₂-rGO) telah disintesis dengan metode hidrotermal menggunakan prekursor serbuk TiO₂ dan rGO dari *graphite rod* dengan metode Marcano termodifikasi. Fotokatalis TiO₂-rGO yang didapatkan dikarakterisasi dengan metode difraksi sinar-X (XRD), spektroskopi *Fourier-transform infrared* (FT-IR) dan *Diffuse Reflectance UV-Vis* (DRS-UV). Berdasarkan difraktogram XRD diketahui bahwa TiO₂ memiliki fasa kristal anatase. Pada spektrum FT-IR diamati puncak serapan pada bilangan gelombang 1630 cm⁻¹ dari vibrasi (C=C) sebagai indikasi atom C tergabung ke dalam struktur TiO₂. Bergabungnya atom C ke dalam struktur TiO₂ membentuk TiO₂-rGO menyebabkan energi celah pita (bandgap) semakin kecil dari 3,29 eV menjadi 3,20 eV. Aktivitas fotokatalitik diuji terhadap dekolourisasi larutan metilen biru selama 180 menit di bawah iluminasi sinar tampak dari lampu LED 50 watt. Setiap selang waktu 10 menit, cuplikan diukur absorbansi menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm. Fotokatalis TiO₂-rGO memiliki aktivitas fotokatalitik lebih baik dengan %D sebesar 96,39% dibawah sinar UV dan 84,32% dibawah iluminasi sinar tampak, sedangkan TiO₂ hanya mampu mendegradasi 93,87% dan 36,55%.

Keywords: Photocatalysts, Reduced Graphene Oxide, TiO₂-rGO, Electrochemistry, Methylene Blue

*)Corresponding author:
Anthoni B. Aritonang
E-mail: anthoni.b.aritonang@chemistry.untan.ac.id

PENDAHULUAN

Dewasa ini penelitian banyak difokuskan pada penanggulangan permasalahan lingkungan. Salah satu limbah yang menjadi permasalahan lingkungan saat ini adalah metilen biru. Metilen biru (MB) merupakan zat warna kationik yang kerap digunakan sebagai pewarna tekstil di dunia industri. Zat warna MB yang digunakan dalam proses pewarnaan hanya sekitar 5%, sedangkan

95% sisanya terbuang sebagai limbah. Hal tersebut menyebabkan timbulnya pencemaran lingkungan karena sifatnya yang cukup stabil sehingga sulit terdegradasi di alam. Limbah MB juga menimbulkan beberapa efek samping terhadap manusia dan hewan seperti iritasi saluran pencernaan, sianosis, iritasi kulit, sesak napas dan lain-lain [1].

Fotokatalisis berbahan titanium dioksida (TiO₂) merupakan salah satu alternatif yang dapat digunakan

untuk mendegradasi limbah metilen biru. TiO₂ merupakan material semikonduktor tipe n yang telah digunakan secara luas karena tidak beracun, bersifat inert, memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi dan harganya yang murah [2]. Dibalik kelebihan tersebut, TiO₂ masih memiliki kelemahan berupa bandgap yang besar yakni 3,0 eV untuk fasa rutil dan 3,2 eV untuk fasa anatase. Nilai bandgap tersebut setara dengan panjang gelombang <400 nm (sinar UV) [3], [4]. Hal ini tentunya dapat menghambat efektifitas fotokatalis TiO₂ dibawah sinar matahari karena hanya 4-5% jumlah sinar UV yang sampai ke bumi [5]. Aktivitas fotokatalitik dapat ditingkatkan dengan memperkecil bandgapnya sehingga dapat menggeser serapan cahaya ke daerah sinar tampak yang melimpah ($\pm 45\%$ dari sinar matahari) [4]. Salah satu upaya yang dapat dilakukan yaitu memodifikasi TiO₂ dengan material berbasis karbon. Karbon yang terdoping dalam TiO₂ berpotensi untuk menggeser daerah serapan sinar UV menuju sinar tampak [6].

Rong, *et al.* (2014) dalam penelitiannya mengkompositkan TiO₂-Graphene sebagai fotokatalis untuk mendegradasi limbah metilen biru dengan bantuan sinar tampak [7]. Penambahan material *graphene* menyebabkan energi gap (Eg) TiO₂ dari 3.19 eV menjadi 2,71 eV yang setara dengan panjang gelombang sinar tampak 459 nm. Graphene merupakan salah satu material berbasis karbon yang memiliki luas permukaan berkisar 2600 m²/g [8] dan bersifat semikonduktor [9]. *Graphene* dapat disintesis dari grafit dengan teknik pengelupasan (eksfoliasi) kimia. Eksfoliasi kimia untuk mensintesis *graphene* pada dasarnya melalui tiga tahap, yaitu oksidasi grafit, eksfoliasi grafit oksida menjadi *Graphene Oxide* (GO) dan reduksi untuk membentuk *reduced Graphene Oxide* (rGO) atau *graphene* [10].

Beberapa metode sintesis rGO dengan teknik eksfoliasi telah dilakukan, seperti metode Hummer, Brodie, Staudenmaier dan Marcano [11], [12]. Metode marcano adalah metode sintesis *graphene* dengan teknik eksfoliasi kimia yang dinilai lebih sederhana, tidak menghasilkan gas beracun dan hasil yang diperoleh lebih banyak [11]. Berdasarkan kajian yang dilakukan Husnah, *et al.* (2017) mengembangkan metode Marcano dengan penggunaan asam pekat yang lebih sedikit, proses oksidasi yang cepat pada suhu rendah dan proses pengadukan yang cepat [13].

Berdasarkan uraian di atas maka pada penelitian ini akan dilakukan sintesis fotokatalis rGO yang mengacu

pada penelitian Husnah, *et al.*, (2017) dengan modifikasi proses eksfoliasi secara elektrokimia yang mengacu pada penelitian [13], [14]. Kemudian sintesis TiO₂-rGO dilakukan dengan metode hidrotermal [7]. Material TiO₂-rGO yang didapatkan kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR dan DRUV. Aktivitas fotokatalis TiO₂-rGO dievaluasi terhadap degradasi MB dengan bantuan sinar tampak.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah alat-alat gelas, batang pengaduk, botol semprot, erlenmeyer, neraca analitik, *magnetic stirrer*, gelas beaker, *hot plate*, lampu *Light Emitting Diode* (LED flood light 20 W Watt BE-6205, warm white), Lampu UV, oven, pH universal, pipet tetes, *power supply*, sonikator, spatula, *Fourier-transform infrared spectroscopy* (FT-IR), *X-ray diffractometer* (PANalytical's X'Pert PRO MRD), *Diffuse Reflectance UV-VIS* (Agilent Technologies Cary 60), reaktor fotokatalis, dan spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu UV-1280).

Sintesis Graphene Oxide (GO)

Proses sintesis graphene oxide dilakukan secara elektrokimia berdasarkan langkah kerja yang dilakukan oleh [14] [14]. Larutan H₂SO₄ dan HNO₃ dibuat masing-masing dalam 1M. Campuran larutan H₂SO₄:HNO₃ dibuat dengan perbandingan 3:1 (65 mL) dalam gelas beaker. Selanjutnya dirangkai alat elektrolisis dengan menghubungkan graphite rod sebagai anoda dengan kutub positif power supply dan plat stainless sebagai katoda dengan kutub negatif power supply. Voltase sebesar 3 V diterapkan pada rangkaian selama 2 jam. Suspensi hasil elektrolisis disonikasi selama 30 menit lalu disentrifuse selama 10 menit. Selanjutnya supernatan disonikasi kembali selama 20 menit dengan akuades dan disentrifuse selama 10 menit. Setelah itu disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH 5. Residu yang dihasilkan kemudian dipanaskan dalam oven selama 2 jam pada suhu 100°C. Graphene oxide yang diperoleh kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD dan FTIR.

Sintesis Reduced Graphene Oxide (rGO)

Sintesis reduced graphene oxide (rGO) merujuk pada penelitian Husnah, *et al.* (2017) [13]. Suspensi GO dibuat dengan melarutkan GO (1 g) ke dalam 25

mL etilen glikol (EG). Proses pelarutan dilakukan dengan sonikasi selama 2 jam. Selama proses pengadukan, ditambahkan 1 mL hidrazin hidrat (N₂H₄). Proses reduksi GO diselesaikan dengan memasukkan sampel ke microwave irradiation pada tingkat iradiasi sedang selama 20 menit. Setelah itu, sampel disaring dan kemudian dicuci menggunakan air deionisasi dan alkohol. Sampel dikeringkan selama 12 jam pada suhu 80°C. Reduced graphene oxide yang diperoleh dikarakterisasi dengan XRD dan FTIR.

Sintesis Fotokatalis TiO₂-rGO

Pembuatan komposit fotokatalis TiO₂-rGO mengacu pada penelitian Rong, *et al.* (2014) [7]. Pertama-tama 0,5 g rGO dilarutkan dalam campuran H₂O (80 mL) dan etanol (40 mL) dengan sonikasi selama 2 jam. Setelah itu ditambahkan 2 g TiO₂ dan diaduk selama 2 jam untuk mendapatkan suspensi yang homogen. Suspensi dipindahkan kedalam autoklaf bertutup pada suhu 120°C selama 7 jam. Material yang dihasilkan disaring dan dicuci dengan air deionisasi beberapa kali, kemudian dikeringkan pada suhu 80°C selama 7 jam untuk menghasilkan TiO₂-rGO. Material TiO₂-rGO yang dihasilkan diuji aktivitas fotokatalitiknya terhadap degradasi MB. Material yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR dan DRUV.

Uji Aktivitas Degradasi Zat Warna Metilen Biru Pengenceran Larutan Metilen Biru

Larutan induk metilen biru 1000 ppm diencerkan pada 1, 2, 3, 4 dan 5 ppm dalam 100 mL. Pengenceran dilakukan dengan cara memipet sebanyak (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; dan 0,5) mL ke dalam labu ukur 100 mL dan ditepatkan dengan akuades.

Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru

Panjang gelombang maksimum (λ_{max}) larutan metilen biru ditentukan menggunakan instrumen spektrofotometer UV-Vis. Scanning dilakukan pada rentang panjang gelombang sinar tampak 380-780 nm.

Pembuatan Kurva Standar

Pembuatan kurva standar dilakukan dengan mengukur absorbansi larutan metilen biru (1, 2, 3, 4 dan 5) ppm pada panjang gelombang maksimum (λ_{max}) menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil pengukuran kemudian diplotkan dalam kurva standar absorbansi (sumbu Y) terhadap konsentrasi (sumbu X), sehingga diperoleh persamaan $y = a + b$.

Uji Aktivitas Degradasi Metilen Biru

Uji aktivitas degradasi Metilen Biru dilakukan secara fotokatalisis. Larutan uji metilen biru dipipet sebanyak 30 mL ke dalam gelas beker. Ditambahkan sebanyak 0,05 gram katalis dan diaduk selama 3 jam dalam reaktor fotokatalisis dengan iluminasi cahaya tampak. Pada interval waktu tertentu (0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 dan 180 menit), suspensi diambil dan di sentrifuse untuk memisahkan katalis dan larutan uji. Selanjutnya diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Kinerja fotokatalitik ditunjukkan dengan efisiensi degradasi metilen biru, yang didefinisikan sebagai :

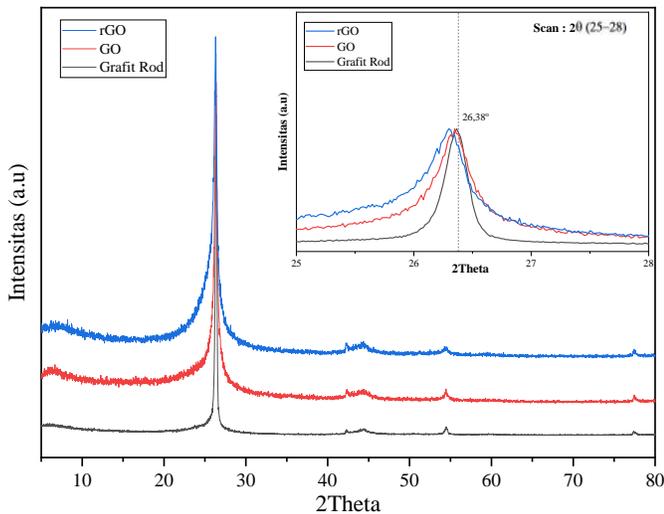
$$\text{Efisiensi Degradasi (\%D)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

Dimana C_0 (mg L⁻¹) adalah konsentrasi awal metilen biru, C adalah konsentrasi metilen biru pada waktu tertentu, A_0 adalah absorpsi UV-Vis larutan awal dan A adalah absorpsi larutan yang sudah terdegradasi pada waktu tertentu [7].

HASIL DAN PEMBAHASAN

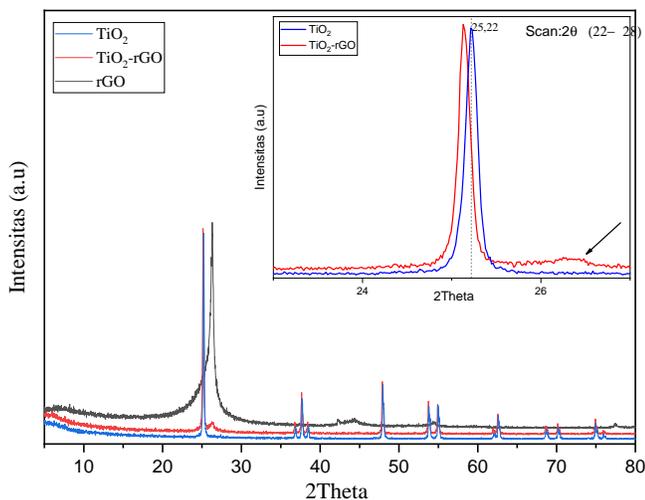
X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui ukuran kristal serta fasa kristal yang dihasilkan. Hasil karakterisasi XRD berupa difraktogram yang menunjukkan sudut difraksi 2θ dan intensitas. Tiap material akan menghasilkan pola difraksi yang khas. Pengukuran XRD dilakukan dengan sumber anoda logam Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) pada rentang sudut difraksi 2θ (5°-80°). Data sudut difraksi 2θ yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan literatur. Difraktogram menunjukkan puncak grafit mengalami perubahan berupa pergeseran 2θ dan pelebaran puncak setelah proses elektrolisis dan reduksi menggunakan hidrazina seperti terlihat pada Gambar 1. Proses elektrolisis menyebabkan terbentuknya gelembung-gelembung gas pada lapisan grafit yang menyebabkan munculnya regangan kisi dan cacat kristal. Hal tersebut ditandai dengan adanya pergeseran dan perubahan lebar puncak. Selain itu, pelebaran puncak juga mengindikasikan ukuran kristal yang semakin besar [15], [16].



Gambar 1. Difraktogram Grafit Rod, Graphene Oxide (GO) dan reduced Graphene Oxide (rGO)

Berdasarkan difraktogram (Gambar 2) material TiO₂ yang digunakan menunjukkan puncak-puncak tajam pada 2θ = 25,22°; 37,7°; 47,95°; 53,80°; dan 54,98°. Puncak-puncak tersebut bersesuaian dengan data ICDD No. 98-018-3767 yang merupakan material TiO₂ fase anatase. Material TiO₂-rGO menunjukkan difraktogram yang mirip dengan TiO₂, namun terdapat puncak dengan intensitas kecil pada kisaran 2θ = 26°. Puncak tersebut diduga berasal dari puncak utama material rGO, sehingga dapat dikatakan bahwa terdapat atom C yang terdoping dalam struktur TiO₂.

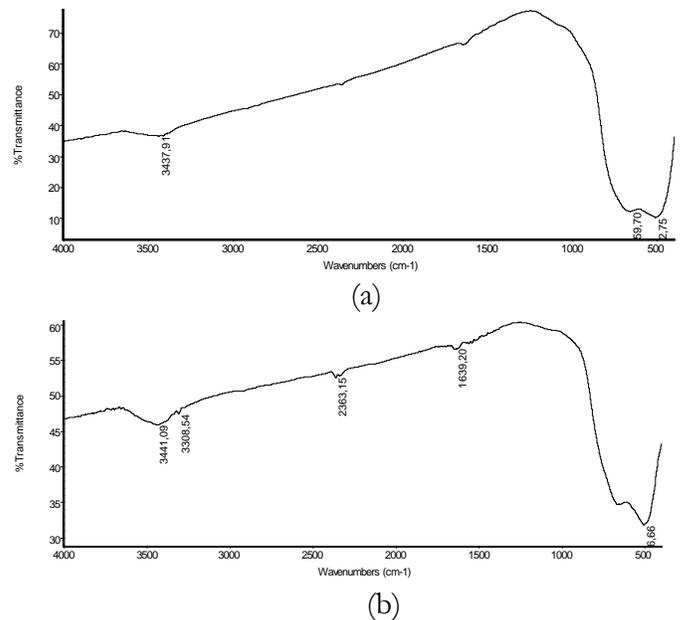


Gambar 2. Difraktogram rGO, TiO₂ dan TiO₂-rGO

Fourier Transform Infrared (FTIR)

Karakterisasi menggunakan instrumen FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung dalam sampel. Serapan gugus fungsi ini

muncul akibat adanya vibrasi atau osilasi atom yang terikat oleh ikatan kovalen [17]. Tiap gugus fungsi memiliki daerah serapan yang berbeda-beda dan dinyatakan dalam bilangan gelombang (cm⁻¹) yang akan tampak pada spektrum FTIR. Spektrum TiO₂ (Gambar 3) menunjukkan adanya serapan pada bilangan gelombang sekitar 3400 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi ulur dari OH gugus hidroksil dan molekul air serta serapan pada bilangan gelombang 476 cm⁻¹ dan 590 cm⁻¹ yang merupakan karakteristik vibrasi dari Ti-O-Ti pada TiO₂[6].

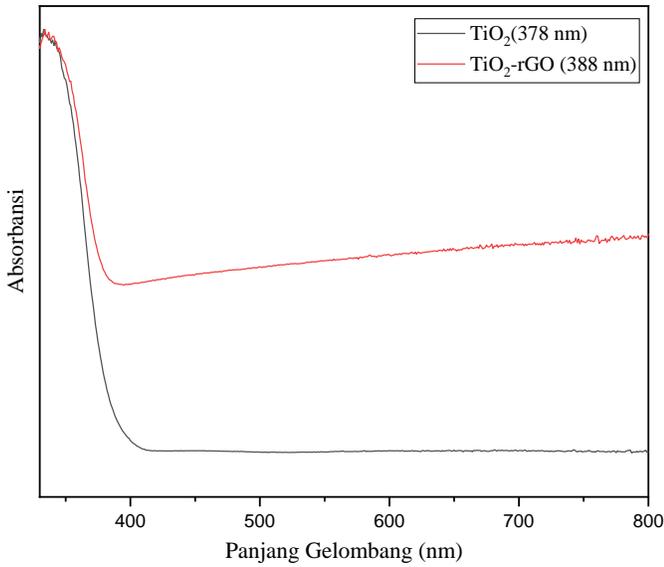


Gambar 3. Spektrum FTIR TiO₂ (a) dan TiO₂-rGO (b)

Doping C dari rGO pada struktur kisi TiO₂ menyebabkan pergeseran puncak serapan ke arah bilangan gelombang 457 cm⁻¹ yang menggambarkan vibrasi Ti-O-C, dan intensitas puncak serapan dari vibrasi Ti-O-Ti semakin menurun akibat pembentukan ikatan Ti-O-C. Selain itu, terdapat serapan pada bilangan gelombang 1630 cm⁻¹ yang merupakan serapan ikatan (C-C) dari kerangka grafit [18]. Hal tersebut menandakan bahwa material TiO₂-rGO sudah terbentuk.

Diffuse Reflectance UV (DRUV)

Karakterisasi menggunakan instrumen spektrofotometer DRUV bertujuan untuk mengetahui nilai bandgap dari material yang dihasilkan. Berdasarkan spektra absorbansi terhadap panjang gelombang hasil pengukuran DRUV (Gambar 4), dapat dilihat bahwa terjadi pergeseran batokromik setelah material TiO₂ dikompositkan dengan rGO.



Gambar 4. Spektra absorbansi terhadap panjang gelombang TiO₂ dan TiO₂-rGO

Hal tersebut didukung dengan data penurunan bandgap TiO₂ setelah dikompositkan. Menurut Valentin, et al. (2005), atom karbon dapat terdoping dalam TiO₂ menggantikan sebagian atom O maupun Ti [19]. Dopan C tersebut dapat menyediakan pita konduksi di bawah pita konduksi TiO₂, sehingga jarak antara pita valensi dan pita konduksi semakin dekat [20]. Hal tersebut menyebabkan energi yang dibutuhkan untuk elektron agar dapat tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi (bandgap) semakin kecil. Nilai bandgap dihitung menggunakan persamaan Touc^[21] :

$$(Kh\nu)^{1/n} = A (h\nu - E)$$

Tabel 1. Hasil Perhitungan Persamaan Touc

Material	Panjang Gelombang (nm)	Bandgap (eV)
TiO ₂	378	3,29
TiO ₂ -rGO	388	3,20

Berdasarkan data hasil perhitungan menggunakan persamaan Touc (Tabel 1), diperoleh nilai bandgap TiO₂ sebesar 3,29 eV dan TiO₂-rGO sebesar 3,20 eV yang setara dengan panjang gelombang 378 nm dan 388 nm. Data tersebut menunjukkan bahwa material rGO memperkecil bandgap TiO₂, ditandai dengan panjang gelombang yang semakin besar menuju rentang sinar tampak. Nilai bandgap TiO₂-rGO yang dihasilkan lebih kecil dibandingkan dengan bandgap TiO₂. Hal tersebut berkorelasi dengan data XRD (Tabel 2) yang menunjukkan nilai D dari TiO₂-rGO lebih besar dibandingkan dengan TiO₂. Besarnya nilai

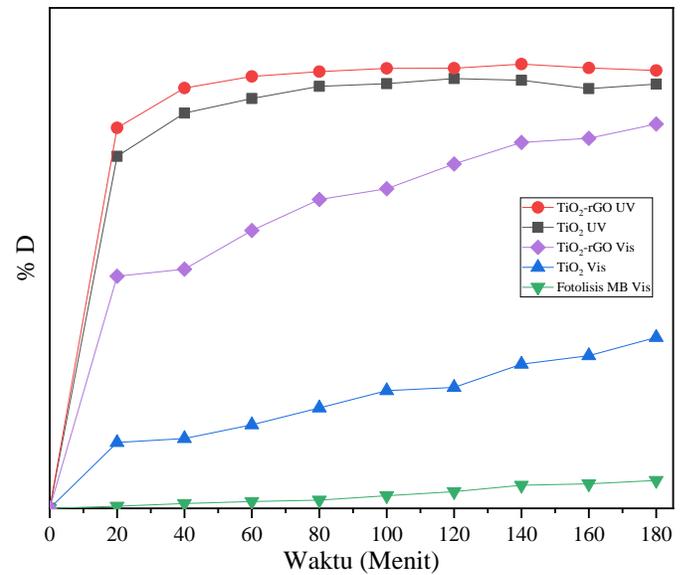
D mengindikasikan bahwa tingkat kristalinitas TiO₂-rGO lebih tinggi [22].

Tabel 2. Perbandingan ukuran kristal (D) TiO₂ dan TiO₂-rGO

Material	2θ	D(nm)
TiO ₂	25,22	69,64
	47,95	
	37,70	
TiO ₂ -rGO	25,13	82,18
	47,88	
	37,63	

Uji Terhadap Degradasi Metilen Biru

Uji aktivitas fotokatalisis TiO₂-rGO terhadap metilen biru dilakukan dalam reaktor fotokatalisis selama 180 menit. Pengukuran absorbansi dilakukan pada panjang gelombang maksimum metilen biru yaitu 664 nm. Persentase degradasi kemudian diplotkan dalam kurva % degradasi terhadap waktu fotokatalisis (Gambar 5).



Gambar 5. Kurva % degradasi (%D) MB terhadap waktu fotokatalisis

Berdasarkan Gambar 5 menunjukkan bahwa TiO₂-rGO memiliki aktivitas fotokatalisis yang lebih baik dibandingkan dengan fotokatalis TiO₂. Hal tersebut dilihat dari %D tertinggi fotokatalis TiO₂ dan TiO₂-rGO adalah 93,87% dan 96,39%. Aktivitas fotokatalisis dengan bantuan sinar LED juga menunjukkan bahwa fotokatalis TiO₂-rGO memiliki aktivitas fotokatalisis yang lebih baik dengan %D sebesar 84,32%. Fotokatalis TiO₂ hanya mampu mendegradasi metilen biru dengan %D sebesar

36,55%. Material TiO₂ memiliki bandgap yang setara dengan energi sinar UV, sehingga material ini kurang aktif dibawah sinar tampak [3].

Material fotokatalis TiO₂ yang dikompositkan dengan rGO memungkinkan terjadinya substitusi atom C ke dalam struktur TiO₂ sehingga memiliki aktivitas fotokatalisis yang lebih baik dibandingkan dengan TiO₂. Atom C dari rGO tersubstitusi ke dalam struktur TiO₂ menggantikan sebagian atom Ti [19]. Menurut Dozzi dan Selli, (2013) dopan C menyediakan pita konduksi baru di atas pita valensi maksimum TiO₂ sehingga energi yang dibutuhkan oleh elektron (e⁻) untuk tereksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi semakin rendah [20]. Hal ini yang menyebabkan daerah panjang gelombang cahaya yang dapat diserap material semakin lebar hingga sinar tampak.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh kesimpulan bahwa karakteristik dari analisis XRD menunjukkan bahwa fotokatalis TiO₂-rGO memiliki tingkat kristalinitas yang lebih tinggi dibandingkan TiO₂ yang ditunjukkan oleh ukuran kristal (D) yang lebih besar. Adapun ukuran kristal material TiO₂ dan TiO₂-rGO secara berturut-turut adalah 69,64 nm dan 82,18 nm. Hasil karakterisasi menggunakan DR-UV fotokatalis TiO₂-rGO memiliki nilai bandgap sebesar 3,20 eV yang menunjukkan terjadinya penurunan bandgap TiO₂ setelah dikompositkan dengan rGO.

Aktivitas fotokatalitik TiO₂ di bawah sinar tampak mengalami peningkatan setelah dikompositkan dengan rGO, dimana fotokatalis TiO₂-rGO memiliki aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi. Adapun %D TiO₂ dan TiO₂-rGO secara berturut-urut adalah 36,55% dan 84,32%.

DAFTAR PUSTAKA

[1] I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, and B. H. Hameed, "Adsorption of Basic Dye on High-surface-area Activated Carbon Prepared From Coconut Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, no. 1-3, pp. 337-346, 2008.

[2] R. Zuo et al., "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO₂ Impregnated Diatomite," *Advances in Materials Science and Engineering*, pp. 1-7, 2014.

[3] Ratnawati and Slamet, "Potensi Titania Nanotube Array Dan Aplikasinya (Prospect of Titania Nanotube Array and Its Application on Hydrogen Production and Waste Treatment)," *Jurnal Kimia Kemasan*, vol. 34, no. 2, pp. 249-262, 2012.

[4] Y. D. Lestari, S. Wardhani, and M. M. Khunur, "Degradasi Methylene Blue Menggunakan Fotokatalis TiO₂-N/Zeolit dengan Sinar Matahari," *Kimia.Studentjournal*, vol. 1, no. 1, pp. 592-598, 2015.

[5] C. Kusumawardani, "Titanium Dioksida Terdoping Nitrogen : Kajian Tentang Sintesis , Karakteristik dan Aplikasinya," *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta*, pp. 124-133, 2009.

[6] Y. Zhang and C. Pan, "TiO₂/Graphene Composite From Thermal Reaction of Graphene Oxide and Its Photocatalytic Activity in Visible Light," *Journal of Materials Science*, vol. 46, no. 8, pp. 2622-2626, 2011.

[7] X. Rong, F. Qiu, C. Zhang, L. Fu, Y. Wang, and D. Yang, "Preparation, Characterization and Photocatalytic Application of TiO₂-graphene Photocatalyst Under Visible Light Irradiation," *Ceramics International*, vol. 41, no. 2, pp. 2502-2511, Mar. 2014.

[8] X. Li, J. Yu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, and J. Xie, "Graphene in Photocatalysis: A Review," *Small*, vol. 12, no. 48, pp. 6640-6696, 2016.

[9] Abid, P. Schrawat, S. S. Islam, P. Mishra, and S. Ahmad, "reduced Graphene Oxide (rGO) Based Wideband Pptical Sensor and The Role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency," *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, 2018.

[10] 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 Advances*, vol. 7, no. 83, pp. 52391-52397, 2017.

[11] D. C. Marcano et al., "Improved Synthesis of Graphene Oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806-4814, Aug. 2010.

[12] Y. Zhu et al., "Graphene and graphene oxide: Synthesis, Properties, and Applications," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. 3906-3924, Sep. 2010.

[13] 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)," *Materials Research Express*, vol. 4, no. 6, 2017.

[14] M. Coroş et al., "Simple and Cost-effective Synthesis of Graphene by Electrochemical Exfoliation of Graphite Rods," *RSC Advances*, vol. 6, no. 4, pp. 2651-2661, 2016.

- [15] G. Zhang, M. Wen, S. Wang, J. Chen, and J. Wang, "Insights Into Electrochemical Behavior and Anodic Oxidation Processing of Graphite Matrix in Aqueous Solutions of Sodium Nitrate," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 46, no. 12, pp. 1163-1176, Dec. 2016.
- [16] S. E. Lowe et al., "The Role of Electrolyte Acid Concentration in The Electrochemical Exfoliation of Graphite: Mechanism and Synthesis of Electrochemical Graphene Oxide," *Nano Materials Science*, vol. 1, no. 3, pp. 215-223, Sep. 2019.
- [17] R. J. Fessenden, and J. S. Fessenden, *Kimia Organik*, 3rd ed. Jakarta: Erlangga, 1986.
- [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 Research*, vol. 4, no. 8, pp. 795-806, 2011.
- [19] C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, "Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 26, pp. 6656-6665, Dec. 2005.
- [20] M. V. Dozzi and E. Selli, "Doping TiO₂ with P-block Elements: Effects on Photocatalytic Activity," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 14, no. 1, pp. 13-28, 2013.
- [21] R. Fartiwi, Warsidah, and A. B. Aritonang, "Sintesis TiO₂/Ti dengan Teknik Anodisasi dan Uji Aktivitas Fotokatalis Sebagai Antibakteri Escherichia coli," *International Journal of Pure and Applied Chemistry*, vol. 2, no. 3, pp. 140-148, 2019, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/343810008>
- [22] T. Setianingsih and Sutarno, *Prinsip Dasar dan Aplikasi Metode Difraksi Sinar-X Untuk Karakterisasi Material*, Cetakan 1. Malang: Tim UB Press, 2018.