



**SURAT PENUGASAN PELAKSANAAN PENELITIAN
SUMBER DANA DIREKTORAT RISET DAN PENGABDIAN MASYARAKAT,
DIREKTORAT JENDERAL PENGUATAN RISET DAN PENGEMBANGAN,
KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI DAN PENDIDIKAN TINGGI
TAHUN ANGGARAN 2018**
Nomor : 101-71/UN7.P4.3/PP/2018

Pada hari ini **SENIN** tanggal **LIMA** bulan **FEBRUARI** tahun **DUA RIBU DELAPAN BELAS**, kami yang bertandatangan di bawah ini :

1. **Prof. Dr.rer.nat. Heru Susanto, S.T., M.M., M.T.** : Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat berkedudukan di Kota Semarang, Berdasarkan SK Rektor Universitas Diponegoro Nomor : 457/UN7.P/KP/2017 tanggal 30 Nopember 2017 tentang pengangkatan Ketua dan Sekretaris Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Diponegoro periode masa jabatan 2017-2022, dalam hal ini bertindak untuk dan atas nama Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Diponegoro untuk selanjutnya disebut **PIHAK PERTAMA**;
2. **Yayuk Astuti, S.Si., Ph.D** : Dosen Fakultas Sains dan Matematika Universitas Diponegoro, dalam hal ini bertindak sebagai Ketua Pelaksana Penelitian Tahun Anggaran 2018 untuk selanjutnya disebut **PIHAK KEDUA**.

Berdasarkan Perjanjian Pendanaan Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat di Perguruan Tinggi Negeri Badan Hukum tahun anggaran 2018 antara Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan, dengan Universitas Diponegoro Nomor : 125/SP2H/PTNBH/DRPM/2018 tanggal 1 Februari 2018 Tahun Anggaran 2018, disebutkan dalam pasal 6 Rektor Universitas Diponegoro dapat menunjuk pejabat yang melaksanakan tugas pokok dan fungsi penelitian dan atau pengabdian kepada masyarakat untuk membuat perjanjian pelaksanaan pendanaan penelitian dan pengabdian kepada masyarakat.

Sebagai tindak lanjut keputusan Rektor Universitas Diponegoro nomor: 375/UN7.P/HK/2017 tentang Pendelegasian kewenangan Rektor kepada Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Diponegoro. Sehingga **PIHAK PERTAMA** dan **PIHAK KEDUA**, secara bersama-sama sepakat mengikatkan diri dalam suatu Penugasan Pelaksanaan Penelitian yang memuat antara lain Nama tim Pelaksana, Judul dan skema penelitian, jumlah dana, tata cara pembayaran, waktu pelaksanaan, batas akhir pelaporan penugasan, penggunaan keuangan dan sanksi, dengan ketentuan dan syarat-syarat sebagaimana diatur dalam pasal-pasal sebagai berikut:

Pasal 1
Ruang Lingkup Penugasan

PIHAK PERTAMA menugaskan kepada **PIHAK KEDUA** dan **PIHAK KEDUA** menerima penugasan dari **PIHAK PERTAMA**, untuk melaksanakan dan menyelesaikan kegiatan penelitian Tahun Anggaran 2018.

Pasal 2
Tim Peneliti, Judul, dan Dana Penelitian

- (1) **PIHAK PERTAMA** menugaskan kepada **PIHAK KEDUA** untuk melaksanakan Penelitian Berbasis Kompetensi dengan Tim Peneliti, Judul Penelitian, dan Fakultas sebagai berikut :

Tim Peneliti	Judul Penelitian	Fakultas
1. Yayuk Astuti, S.Si., Ph.D 2. Dr Hendri Widiyandari S.Si, M.Si	Sintesis Dan Karakterisasi Bismut Oksida Dengan Metode Solution Combustion Sebagai Photokatalis Untuk Degradasi Limbah Senyawa Organik	Sains dan Matematika

- (2) Dana untuk melaksanakan kegiatan penelitian dengan judul sebagaimana dimaksud pada Pasal 2 ayat (1) adalah sebesar **Rp.130.000.000,- (Seratus Tiga Puluh Juta Rupiah)** sudah termasuk pajak.
- (3) Kegiatan penelitian dengan judul sebagaimana dimaksud pada Pasal ini ayat (1) diberikan dana tambahan luaran sebesar **Rp.0,- (Nol Rupiah)**
- (4) Dana Penelitian dan dana tambahan luaran tersebut dibebankan pada Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan, Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Nomor : SP DIPA-042.06.1.401516/2018, tanggal 5 Desember 2017.

Pasal 3
Tata Cara Pembayaran Dana Penelitian

- (1) **PIHAK PERTAMA** akan membayarkan dana penelitian kepada **PIHAK KEDUA** secara bertahap dengan ketentuan sebagai berikut:
- a. Pembayaran Tahap Pertama sebesar 70% dari dana penelitian yaitu $70\% \times \text{Rp.130.000.000,-} = \text{Rp.91.000.000,-}$ (*Sembilan Puluh Satu Juta Rupiah*),- yang akan dibayarkan oleh **PIHAK PERTAMA** setelah **PIHAK KEDUA** mengisi dan mengunggah ke laman SIMLITABMAS berupa rancangan pelaksanaan penelitian yang memuat judul penelitian, pendekatan dan metode penelitian yang digunakan, data yang akan diperoleh, anggaran yang akan digunakan, dan tujuan penelitian berupa luaran yang akan dicapai.
 - b. Menyerahkan dokumen hard copy dalam bentuk Soft Cover Laminating (SCL) :
 - 1) Satu eksemplar proposal pelaksanaan disertai bukti unggah rancangan pelaksanaan penelitian ke LPPM UNDIP;
 - 2) Soft Copy proposal pelaksanaan sebagaimana point (1) dikirim melalui surat elektronik (surel) atau di email ke : ppm.lppm.undip2018@gmail.com;
 - 3) Dua eksemplar Rencana Anggaran Belanja (RAB) 70%;
 - 4) Dua eksemplar Rencana Anggaran Belanja (RAB) 30%;
 - 5) Dua eksemplar Rencana Anggaran Belanja (RAB) 100%;
 - c. Pembayaran Tahap Kedua sebesar 30% dari total dana penelitian yaitu $30\% \times \text{Rp.130.000.000,-} = \text{Rp.39.000.000,-}$ (*Tiga Puluh Sembilan Juta Rupiah*), dibayarkan oleh **PIHAK PERTAMA** kepada **PIHAK KEDUA** setelah **PIHAK KEDUA** mengunggah ke laman SIMLITABMAS berupa (Laporan Kemajuan Pelaksanaan Penelitian, Buku Catatan Harian Penelitian (BCHP) dan Surat Tanggung Jawab Belanja (SPTB)) serta menyerahkan dokumen hard copy dalam bentuk Soft Cover Laminating (SCL) sebagai berikut:
 - 1) Satu eksemplar Buku Catatan Harian Hasil Penelitian (BCHP) ;
 - 2) Satu eksemplar Laporan kemajuan pelaksanaan kegiatan penelitian;

- 3) Dua eksemplar Laporan penggunaan dana (tahap I 70%, tahap II/akhir 30%);
- 4) Satu eksemplar Laporan Akhir disertai luaran penelitian sesuai yang di janjikan;
- 5) Satu Lembar poster ukuran potrait 90 cm x 60 cm (bagi penelitian tahun terakhir);
- 6) Soft Copy point c angka 1-5 di email ke : ppm.lppm.undip2018@gmail.com
- d. Dana tambahan dibayarkan kepada **PIHAK KEDUA** bersamaan dengan pembayaran Tahap Kedua dengan melampirkan luaran penelitian yang sudah di validasi oleh **PIHAK PERTAMA**
- e. Apabila dalam penilaian luaran terdapat luaran tambahan yang tidak tercapai maka dana luaran tambahan tersebut tidak dapat dibayarkan kepada **PIHAK KEDUA**
- (2) Dana Penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (1) tersebut akan dibayarkan melalui rekening atas nama **PIHAK KEDUA** pada bank yang ditunjuk oleh **PIHAK PERTAMA**;
- (3) **PIHAK KEDUA** memberikan kuasa penuh kepada **PIHAK PERTAMA** untuk melakukan blokir saldo sejumlah dana yang telah dibayarkan oleh **PIHAK PERTAMA** kepada **PIHAK KEDUA** apabila **PIHAK KEDUA** belum memenuhi segala kewajiban dan persyaratan pencairan;
- (4) **PIHAK KEDUA** bertanggung jawab atas keterlambatan dan/atau tidak terbayarnya sejumlah dana sebagaimana dimaksud dalam ayat 2 karena kesalahan dalam memberikan data rekening kepada **PIHAK PERTAMA**

Pasal 4 Target Luaran

- (1) **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk mencapai target luaran wajib sebagaimana yang dijanjikan dalam proposal berdasarkan ketentuan yang berlaku.
- (2) Selain luaran wajib sebagaimana disebutkan ayat (1) **PIHAK KEDUA** yang mendapatkan dana tambahan berkewajiban untuk mencapai target luaran tambahan.
- (3) **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk melaporkan perkembangan pencapaian target luaran sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dan ayat (2) kepada **PIHAK PERTAMA**.

Pasal 5 Hak dan Kewajiban Para Pihak

(1) PIHAK PERTAMA:

- a. Berhak untuk mendapatkan hasil penelitian berupa luaran penelitian sebagaimana dimaksud dalam Pasal 4.
- b. Berkewajiban untuk memberikan dana penelitian dengan jumlah sebagaimana dimaksud dalam Pasal 2 dengan tata cara pembayaran sebagaimana dimaksud dalam Pasal 3.

(2) PIHAK KEDUA:

- a. Berhak menerima dana penelitian dengan jumlah sebagaimana dimaksud dalam Pasal 2.
- b. Berkewajiban menyerahkan laporan kemajuan, catatan harian pelaksanaan penelitian, laporan akhir tahun dan luaran.
- c. Bertanggung jawab dalam penggunaan dana penelitian yang diterimanya sesuai dengan proposal kegiatan yang telah disetujui.
- d. Berkewajiban menyampaikan laporan penggunaan dana sebagaimana dimaksud dalam Pasal 6.

Pasal 6 Jangka Waktu Pelaksanaan dan Laporan Penelitian

- (1) **PIHAK KEDUA** berkewajiban mengunggah Laporan Kemajuan ke SIMLITABMAS dilengkapi dengan dokumen Catatan harian penelitian yang telah dilaksanakan dan Surat Tanggung Jawab Belanja (SPTB) paling lambat **14 September 2018.**

- (2) **PIHAK KEDUA** berkewajiban mengunggah Laporan Akhir, paling lambat **15 November 2018** dan mengunggah Artikel, Borang, Poster, dan Profil pada SIMLITABMAS (bagi penelitian tahun terakhir).
- (3) **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk menyampaikan kepada **PIHAK PERTAMA** berupa laporan kemajuan dan laporan akhir mengenai luaran penelitian dan rekapitulasi penggunaan anggaran sesuai dengan jumlah dana yang diberikan oleh **PIHAK PERTAMA** yang tersusun secara sistematis sesuai pedoman yang ditentukan oleh **PIHAK PERTAMA**.
- (4) Laporan hasil Penelitian sebagaimana tersebut pada ayat (2) harus memenuhi ketentuan sebagai berikut:
 - a. Bentuk/ukuran kertas A4.
 - b. Ditulis dalam format font Times New Romans ukuran 12 spasi 1,5.
 - c. Di bawah bagian sampul (*cover*) ditulis:

Dibiayai oleh:
Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat
Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan
Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi
Sesuai dengan Perjanjian Pendanaan Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat
Tahun Anggaran 2018

Pasal 7 **Monitoring dan Evaluasi**

PIHAK PERTAMA melakukan Monitoring dan Evaluasi internal terhadap kemajuan pelaksanaan Penelitian Tahun Anggaran 2018 ini sebelum pelaksanaan Monitoring dan Evaluasi eksternal oleh Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan, Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi.

Pasal 8 **Penilaian Luaran**

- 1) Luaran penelitian dapat berupa luaran wajib dan luaran tambahan.
- 2) Penilaian luaran penelitian dilakukan oleh Komite Penilai/*Reviewer* Luaran sesuai dengan ketentuan yang berlaku.

Pasal 9 **Perubahan Susunan Tim Pelaksana dan Substansi Pelaksanaan**

- (1) Perubahan terhadap susunan tim pelaksana dan substansi pelaksanaan Penelitian ini dapat dibenarkan apabila telah mendapat persetujuan tertulis dari Direktur Riset dan Pengabdian Masyarakat, Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan, Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi.
- (2) Apabila **PIHAK KEDUA** selaku ketua pelaksana tidak dapat melaksanakan Penelitian ini, maka **PIHAK KEDUA** wajib mengusulkan pengganti ketua pelaksana yang merupakan salah satu anggota tim kepada **PIHAK PERTAMA**.

Pasal 10 **Sanksi**

- (1) Apabila sampai dengan batas waktu yang telah ditetapkan untuk melaksanakan Penelitian ini telah berakhir, namun **PIHAK KEDUA** belum menyelesaikan tugasnya, terlambat mengirim laporan Kemajuan, terlambat mengirim laporan akhir dan/atau tidak memenuhi target luaran maka dapat dikenakan sanksi oleh **PIHAK PERTAMA**.
- (2) Sanksi sebagaimana disebutkan dalam ayat (1) dapat berupa: a) sanksi administratif, b) denda, c) pengembalian dana ke kas negara d) penghentian pembayaran, dan e) tidak dapat mengajukan proposal penelitian dalam kurun waktu tertentu tetapi tidak terbatas.

Pasal 11

Pembatalan Surat Penugasan

Apabila dikemudian hari terhadap judul Penelitian sebagaimana dimaksud dalam Pasal (1) ditemukan adanya duplikasi dengan Penelitian lain dan/atau ditemukan adanya ketidakjujuran, itikad tidak baik, dan/atau perbuatan yang tidak sesuai dengan kaidah ilmiah dari atau dilakukan oleh **PIHAK KEDUA**, maka surat penugasan penelitian ini dinyatakan batal dan **PIHAK KEDUA** wajib mengembalikan dana penelitian yang telah diterima kepada **PIHAK PERTAMA**.

Pasal 12

Pajak dan Meterai

- (1) **PIHAK KEDUA** berkewajiban membayar pajak sesuai dengan ketentuan yang berlaku yaitu PPh pasal 21, PPh pasal 22 dan Pajak Pertambahan Nilai (PPN).
- (2) Biaya Materai dalam surat penugasan ini dibebankan kepada **PIHAK KEDUA**.

Pasal 13

Peralatan dan/Alat Hasil Penelitian

Hasil pelaksanaan penelitian ini yang berupa peralatan dan/atau alat yang dibeli dari pelaksanaan Penelitian ini adalah milik Negara dalam pengelolaannya diatur sesuai dengan ketentuan peraturan perundang-undangan untuk pengembangan Tri Dharma Perguruan Tinggi.

Pasal 14

Penyelesaian Sengketa

Apabila terjadi perselisihan antara **PIHAK PERTAMA** dan **PIHAK KEDUA** dalam Surat Penugasan ini akan dilakukan penyelesaian secara musyawarah dan mufakat, sekiranya tidak tercapai penyelesaian secara musyawarah dan mufakat maka penyelesaian dilakukan melalui proses hukum dengan memilih tempat di Pengadilan Negeri Semarang, sebagai upaya hukum tingkat pertama dan terakhir.

Pasal 15

Adendum, Penutup dan Lain-lain

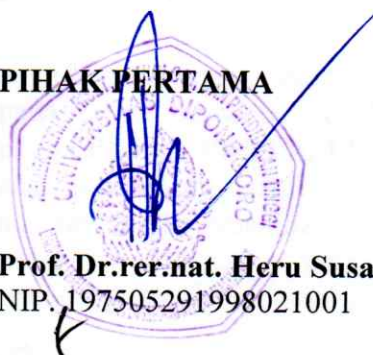
- (1) **PIHAK KEDUA** menjamin bahwa penelitian dengan judul tersebut di atas belum pernah dibiayai dan/atau diikutsertakan pada Pendanaan Penelitian lainnya, baik yang diselenggarakan oleh instansi, lembaga, perusahaan atau yayasan, baik di dalam maupun di luar negeri.
- (2) Hal-hal yang belum diatur dalam Surat Penugasan Pelaksanaan Penelitian ini diatur kemudian antara **PIHAK PERTAMA** dan **PIHAK KEDUA** yang akan dituangkan dalam bentuk adendum dan merupakan bagian tak terpisahkan dari surat penugasan ini.
- (3) Surat Penugasan Pelaksanaan Penelitian ini dibuat rangkap 2 (dua), bermaterai cukup sesuai dengan ketentuan yang berlaku.

PIHAK KEDUA



Yayuk Astuti, S.Si., Ph.D
NIDN 0018098203

PIHAK PERTAMA



Prof. Dr.rer.nat. Heru Susanto, S.T., M.M., M.T.
NIP. 197505291998021001

LAPORAN AKHIR 2018
PENELITIAN BERBASIS KOMPETENSI



**SINTESIS DAN KARAKTERISASI BISMUT OKSIDA DENGAN METODE
SOLUTION COMBUSTION SEBAGAI PHOTOKATALIS UNTUK DEGRADASI
LIMBAH SENYAWA ORGANIK**

Tahun ke 1 dari rencana 2 tahun

TIM PENGUSUL:

Yayuk Astuti, S.Si, PhD

NIDN : 0018098203

Dr. Eng. Hendri Widiyandari, M.Si

NIDN : 0031077502

Dibiayai oleh:
Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat
Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan
Kementrian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi
Sesuai dengan perjanjian Pendanaan Penelitian dan Pengabdian kepada
Masyarakat

UNIVERSITAS DIPONEGORO
NOVEMBER, 2018

HALAMAN PENGESAHAN

Judul : SINTESIS DAN KARAKTERISASI BISMUT OKSIDA
DENGAN METODE SOLUTION COMBUSTION
SEBAGAI PHOTOKATALIS UNTUK DEGRADASI
LIMBAH SENYAWA ORGANIK

Peneliti/Pelaksana

Nama Lengkap : Yayuk Astuti, S.Si, Ph.D
Perguruan Tinggi : Universitas Diponegoro
NIDN : 0018098203
Jabatan Fungsional : Asisten Ahli
Program Studi : Kimia
Nomor HP : 08567350285
Alamat surel (e-mail) : yayuk.astuti@live.undip.ac.id

Anggota (1)

Nama Lengkap : Dr HENDRI WIDIYANDARI S.Si, M.Si
NIDN : 0031077504
Perguruan Tinggi : Universitas Sebelas Maret

Institusi Mitra (jika ada)

Nama Institusi Mitra : -
Alamat : -
Penanggung Jawab : -
Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 1 dari rencana 2 tahun
Biaya Tahun Berjalan : Rp 130,000,000
Biaya Keseluruhan : Rp 291,000,000



Kota Semarang, 15 - 11 - 2018
Ketua,

(Yayuk Astuti, S.Si, Ph.D)
NIP/NIK 198209182006042001

Menyetujui,
Ketua FKM UNDIP

(Prof. Dr. Hartono Susanto, ST, MM, MT)
NIP/NIK 197505291998021001

RINGKASAN

Bismut oksida (Bi_2O_3) merupakan oksida logam yang memiliki sifat konduktivitas listrik dan permitivitas dielektrik yang baik serta memiliki energi *band gap* antara 2-3,96 eV. Bismut oksida telah banyak diaplikasikan di berbagai bidang, seperti sensor gas, *solid oxide fuel cell*, dan fotokatalis. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa ada hubungan kuat antara prosedur sintesis Bi_2O_3 dan aktivitas fotokatalitiknya karena metode dan kondisi sintesis akan menghasilkan karakteristik material yang meliputi ukuran, morfologi, struktur kristal serta *band gap* yang berbeda dimana parameter tersebut akan berpengaruh terhadap aktifitas fotokatalis. Salah satu metode sintesis metal oksida yang sering digunakan adalah *solution combustion*. Kelebihan dari metode ini adalah proses yang cepat dan mudah, menghasilkan material dengan kemurnian dan tingkat homogenitas yang tinggi, serta partikel berukuran nano. Meskipun metode ini telah banyak digunakan untuk mensintesis logam-logam oksida, sejauh ini, penggunaan metode *solution combustion* untuk sintesis bismut oksida belum banyak dilakukan. Beberapa faktor yang berpengaruh terhadap karakteristik produk sintesis dengan metode *solution combustion* ini adalah rasio *fuel-oxidant* (ϕ) serta jenis *fuel* yang digunakan. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mensintesis bismut oksida menggunakan metode *solution combustion* dengan variasi rasio *fuel-oxidant* (ϕ) serta jenis *fuel* yang digunakan, mengkarakterisasi bismut oksida hasil sintesis serta menguji aktivitas fotokatalisis produk bismut oksida dengan menghitung persentase degradasi limbah senyawa organik. Pada penelitian tahun pertama, penelitian lebih *concern* pada sintesis material dengan metode *solution combustion* dan karakterisasi produk yang dihasilkan. Investigasi terhadap karakteristik produk yang meliputi struktur kristal, ukuran partikel, morfologi partikel, *band gap* serta uji aktivitas fotokatalitik akibat pengaruh rasio *fuel/oxidant* serta jenis *fuel* yang digunakan akan dilakukan. Beberapa instrumen seperti XRD, FTIR, SEM-EDX, dan DRS-UV BET dan TGA telah digunakan untuk karakterisasi produk. Hasil penelitian ini menghasilkan bismut oksida dengan aktivitas fotokatalitik yang mampu bekerja pada sinar UV dalam mendegradasi limbah senyawa organik sedangkan aktivitas pada sinar tampak masih sedang dieksplorasi (*on going*). Selain itu, hasil-hasil penelitian ini juga telah diseminarkan pada seminar Internasional 13th Joint Conference on Chemistry pada tanggal 7-8 September 2018 dengan menjadi salah satu *invited speaker* serta telah disubmit pada *peer-reviewed* jurnal yaitu *Langmuir* (IP:3.8, Q1), dengan judul “*Effect of urea, citric acid and glycine on the physicochemical properties and photocatalytic activity of bismuth oxide synthesized using solution combustion method*” serta di *Open Chemistry* (IF 1.027, Q3) dengan judul “*Studying impact of citric acid-bismuth nitrate pentahydrate ratio on photocatalytic activity of bismuth oxide synthesized using solution combustion method*”. Lebih lanjut, buku ajar sedang dalam proses *finishing*.

Keywords: Bismut oksida, *solution combustion*, fotokatalis, zat warna, *band gap*

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMPUL	1
HALAMAN PENGESAHAN	2
RINGKASAN	3
DAFTAR ISI	4
DAFTAR TABEL	5
DAFTAR GAMBAR	6
DAFTAR LAMPIRAN	8
BAB 1. PENDAHULUAN	9
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	13
BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN	18
BAB 4. METODE PENELITIAN	20
BAB 5. HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI	23
BAB 6. RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA	44
BAB 7. KESIMPULAN	45
DAFTAR PUSTAKA	47
LAMPIRAN-LAMPIRAN	51

DAFTAR TABEL

Tabel 5.1 : Entalpi pembentukan standar tiap produk dan reaktan pada reaksi sintesis <i>solution combustion</i> dengan variasi <i>fuel</i>	28
Tabel 5.2: Entalpi pembakaran reaksi antara bismuth nitrat pentahidrat dengan tiap <i>fuel</i>	29
Tabel 5.3: Diameter rata-rata partikel bismut oksida hasil sintesis dengan metode <i>solution combustion</i>	30

DAFTAR GAMBAR

Skema 1.1	<i>Road map</i> kegiatan penelitian berbasis bismut oksida yang telah dan sedang dikembangkan	11
Skema 2.1	Road map penelitian yang sedang dikembangkan di laboratorium kimia bidang material jurusan kimia FSM UNDIP	15
Skema 2.2	Road map penelitian yang sedang dikembangkan di laboratorium kimia bidang material jurusan kimia FSM UNDIP	16
Gambar 4.1	Peta jalannya kegiatan penelitian yang akan dikerjakan selama 2 tahun ...	18
Gambar 5.1	Hasil setelah pemanasan selama 8 jam dengan variasi <i>fuel</i> a) urea b) glisin c) asam sitrat	21
Gambar 5.2	Serbuk hasil sintesis bismut oksida dengan variasi <i>fuel</i> a) urea b) glisin c) asam sitrat	22
Gambar 5.3	Spektra FTIR bismut oksida murni serta bismut oksida hasil sintesis dengan <i>fuel</i> urea, glisin, dan asam sitrat	25
Gambar 5.4	Difraktogram XRD bismut oksida dengan variasi <i>fuel</i> a) urea, b) glisin dan c) asam sitrat	27
Gambar 5.5	Hasil SEM bismut oksida menggunakan <i>fuel</i> a) urea perbesaran 250x; b) urea perbesaran 5000x; c) glisin perbesaran 250x; d) glisin perbesaran 5000x; e) asam sitrat perbesaran 250x; f) asam sitrat perbesaran 5000x ...	30
Gambar 5.6	Kurva kalibrasi <i>methyl orange</i>	31
Gambar 5.7	Grafik pengaruh waktu fotokatalisis terhadap konsentrasi <i>methyl orange</i> yang terdegradasi oleh bismut oksida hasil sintesis dengan variasi <i>fuel</i>	32
Gambar 5.8	Grafik pengaruh waktu fotokatalisis terhadap persentase degradasi konsentrasi <i>methyl orange</i> oleh bismut oksida hasil sintesis dengan variasi <i>fuel</i>	33
Gambar 5.9	Grafik reaksi orde 1 degradasi <i>methyl orange</i>	34
Gambar 5.10	Grafik DRS-UV bismut oksida hasil sintesis dengan <i>fuel</i> a) urea b) glisin dan c) asam sitrat	34
Gambar 5.11	Hasil setelah pemanasan selama 8 jam dengan rasio (a) $\phi > 1$; (b) $\phi = 1$; (c) $\phi < 1$	36
Gambar 5.12	Serbuk hasil sintesis bismut oksida dengan rasio (a) $\phi > 1$; (b) $\phi = 1$; (c) $\phi < 1$ setelah kalsinasi	37
Gambar 5.13	Difraktogram XRD bismut oksida dengan variasi rasio <i>fuel-oxidant</i> (ϕ) ..	38
Gambar 5.14	Hasil SEM bismut oksida dengan rasio (a) $\phi > 1$ perbesaran 200x; (b) $\phi > 1$ perbesaran 1000x; (c) $\phi = 1$ perbesaran 200x; (d) $\phi = 1$ perbesaran 2000x; (e) $\phi < 1$ perbesaran 200x; (f) $\phi < 1$ perbesaran 1000x	39

Gambar 5.15	Grafik pengaruh waktu fotokatalisis terhadap konsentrasi <i>methyl orange</i> yang telah terdegradasi	40
Gambar 5.16	Grafik pengaruh waktu fotokatalisis terhadap persentase degradasi <i>methyl orange</i>	41
Gambar 5.17	Grafik reaksi orde 1 pada degradasi <i>methyl orange</i>	42
Gambar 5.18	Konstanta laju reaksi degradasi <i>methyl orange</i> oleh katalis bismut oksida dengan variasi rasio <i>fuel-oxidant</i> (ϕ)	43

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Sertifikat sebagai <i>invited speaker</i>	52
Lampiran 2 Sertifikat sebagai presenter	53
Lampiran 3 Poster	54
Lampiran 4 Makalah 1 yang telah disubmit di <i>Langmuir</i>	55
Lampiran 5 Makalah 2 yang telah disubmit di <i>Open Chemistry</i>	56

BAB 1 PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Sinar tampak (*visible*) sangat berlimpah di alam dibandingkan sinar ultraviolet (UV) dan infrared (IR), tetapi pada umumnya sinar tampak yang berlimpah di alam ini tidak bisa secara langsung diabsorb oleh molekul reaktan untuk mendorong proses reaksi. Oleh karena itu, perlu pengembangan fotokatalis yang mampu bekerja pada wilayah sinar tampak, yang digunakan sebagai jembatan untuk transfer energi antara sinar tampak dan molekul reaktan, akan sangat penting untuk meningkatkan konversi energi matahari serta mengatasi masalah lingkungan [1-3]. Selain itu, pada umumnya, material fotokatalis diaplikasikan untuk *outdoor* (luar ruangan) karena fotokatalis akan bekerja setelah menerima radiasi ultraviolet yang memiliki energi sangat tinggi yang terkandung pada sinar matahari sehingga ke depannya fotokatalis yang mampu bekerja pada cahaya tampak dapat diaplikasikan juga di dalam ruangan (*indoor*) menggunakan sinar tampak dari lampu biasa yang digunakan di ruangan. Untuk dapat bekerja pada wilayah sinar tampak, material fotokatalis harus memiliki celah pita energi (*band gap*) sebesar 1.8 eV sampai dengan 3.0 eV.

TiO₂ dianggap sebagai material fotokatalis paling utama untuk diaplikasikan di lingkungan karena aktivitas fotokatalitik yang relatif tinggi, stabil secara kimia maupun biologi, biaya murah serta stabil dalam jangka waktu yang lama [1-3]. Namun, karena *band gap*-nya tinggi (3,2 eV), material ini menyerap hampir hanya sinar ultraviolet saja, yang berarti hanya 4-5% spektrum matahari pada cahaya tampak yang dapat dimanfaatkan oleh TiO₂ [4]. Beberapa oksida logam adalah fotokatalis yang aktif pada sinar tampak seperti WO₃ (Eg: 2.7-2.8 eV) [5] dan CdS (Eg: 2,42 eV) [6]. Di antara fotokatalis yang aktif pada sinar tampak, Bi₂O₃ telah terbukti menjadi fotokatalis alternatif yang berharga selain TiO₂ karena memiliki energi *band gap* 2.29-3.31 eV tergantung pada fasa kristal dimana α -Bi₂O₃ sebesar 2,85 eV, fasa β 2,58 eV dan fasa amorf sebesar 2,0 eV [7]. Selain itu, material ini memiliki sifat optik dan listrik yang baik seperti indeks bias tinggi, permitivitas dielektrik tinggi, konduktifitas oksigen tinggi, fotokonduktivitas yang baik serta tidak beracun [8]. Karena memiliki sifat yang sangat potensial tersebut, maka bismut oksida telah banyak diaplikasikan di berbagai bidang selain fotokatalis seperti *solid oxide fuel cell* [9], sensor gas [10] dan elektroda [11].

Terdapat lima jenis polimorf pada senyawa Bi_2O_3 , antara lain jenis α , β , γ , δ , dan ϵ , dimana pada masing-masing tipe memiliki sifat yang berbeda-beda. Perbedaan sifat pada masing-masing tipe bismut oksida (Bi_2O_3) erat kaitannya dengan hubungan antara kestabilan dengan suhu [12]. Di antara struktur fase tersebut, α - Bi_2O_3 , β - Bi_2O_3 , δ - Bi_2O_3 [13, 14] dan γ - Bi_2O_3 [15] merupakan polimorf yang menunjukkan aktivitas fotokatalitik pada wilayah sinar tampak.

Bismut oksida dapat disintesis dengan berbagai macam metode, diantaranya metode pengendapan [16, 17], metode hidrotermal [18], metode sol gel [19], *microwave assisted method* (Liu et al. 2013), *chemical deposition method* [20] dan metode *solution combustion* [21]. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa ada hubungan kuat antara prosedur sintesis (metode) Bi_2O_3 dan aktivitas fotokatalitik yang dimilikinya [22] karena metode dan kondisi sintesis akan menghasilkan karakteristik material seperti ukuran, morfologi, struktur kristal serta band gap yang berbeda dimana karakter tersebut akan berpengaruh terhadap aktifitas fotokatalis [23, 24].

Pada penelitian ini metode *solution combustion* digunakan untuk mensintesis bismut oksida. Metode ini mempunyai banyak keuntungan, antara lain prosesnya yang cepat dan mudah, efektif untuk mensintesis material dengan kemurnian tinggi, tingkat homogenitas tinggi, dan menghasilkan serbuk kristal berukuran nano [21, 25]. Metode ini terletak pada reaksi eksotermis antara oksidizer (umumnya berupa logam nitrat dan logam sulfat) dan *fuel* organik seperti asam sitrat, urea dan glisin. Nitrat memiliki peran sebagai oksidizer untuk *fuel* selama reaksi pembakaran. Produk yang dihasilkan berupa serbuk dengan fase tunggal meskipun terkadang juga campuran. Pada proses *solution combustion*, perlakuan lebih jauh seperti kalsinasi perlu dilakukan untuk mendapatkan produk yang lebih murni [25]. Metode ini telah digunakan secara luas untuk sintesis beberapa nanomaterial seperti BiVO_4 [26], Ni/NiO [27], Li_4Ti [28] and CoO [29]. Meskipun telah banyak digunakan untuk mensintesis logam-logam oksida, sejauh ini penggunaan metode *solution combustion* untuk sintesis bismut oksida belum banyak dilakukan [21, 30]. La dkk. [21] telah mensintesis bismuth oksida dengan metode ini namun investigasi terhadap aktivitas fotokatalitik material yang dihasilkan tidak dilakukan. Pada kelompok riset kami, telah melakukan uji pendahuluan terhadap sintesis bismut oksida dengan prekursor bismut subnitrate ($\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$) menggunakan metode *solution combustion* serta investigasi terhadap sifat fotokatalitik produk

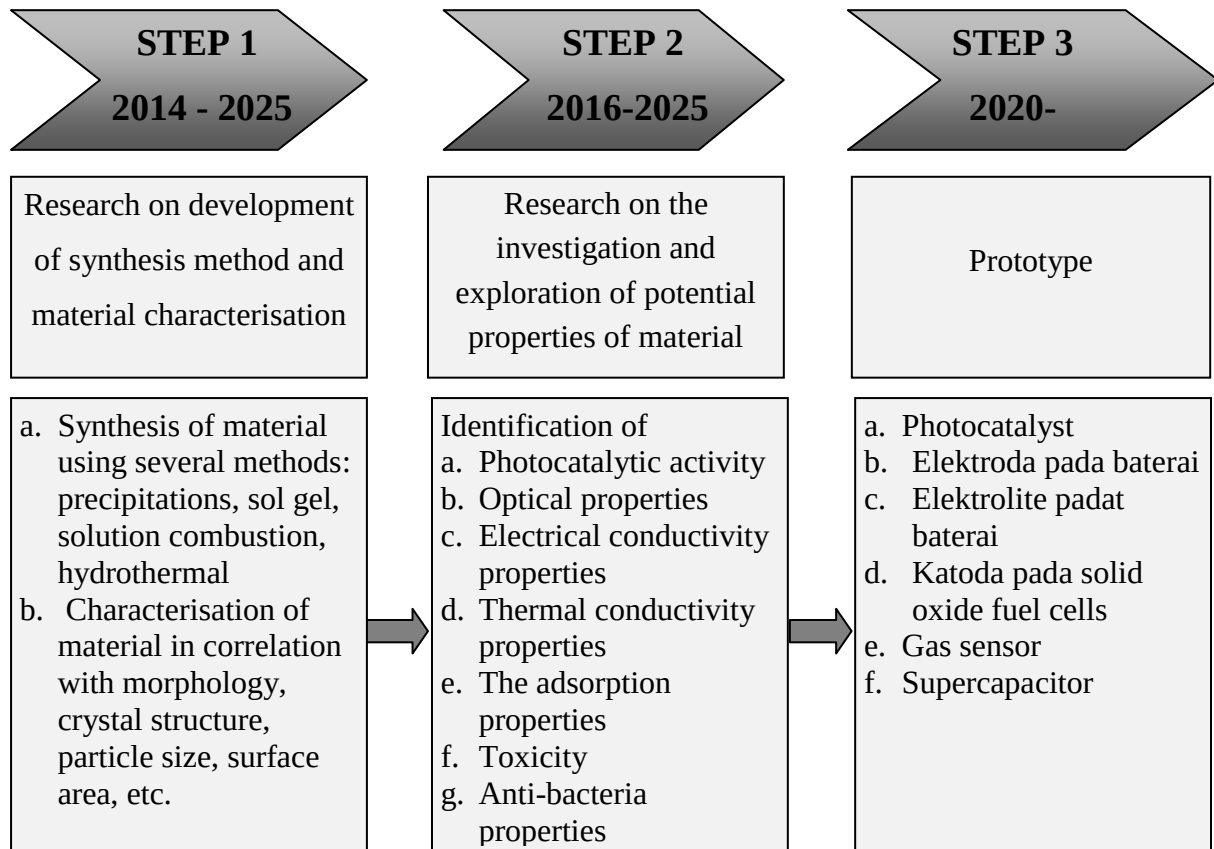
bismut oksida yang dihasilkan. Hasil investigasi menunjukkan bismut oksida mampu mendegradasi 50 mL methyl orange (5 ppm) sebesar 37.8 % selama 12 jam perlakuan menggunakan lampu Tungsten 75 watt. Hal ini menunjukkan bahwa bismut oksida hasil sintesis memiliki aktivitas fotokatalitik pada sinar tampak. Hasil penelitian ini telah dipublikasikan di *IOP conference series* pada tahun 2016 [30].

Berdasarkan latar belakang tersebut maka penelitian ini akan mempelajari sintesis bismut oksida nano-fotokatalis dengan metode *solution combustion* melalui penginvestigasian pengaruh beberapa parameter sintesis seperti tipe *fuel*, rasio *fuel-oxidant* dan suhu kalsinasi *pre-cursor* untuk mendapatkan bismut oksida dengan ukuran, morfologi, kristal struktur yang memiliki aktifitas fotokatalitik menggunakan cahaya *visible*. Lebih jauh lagi, aktivitas fotokatalitik dalam mendegradasi limbah senyawa organik akan diinvestigasi dengan memperhatikan beberapa parameter berpengaruh seperti lama penyinaran, jumlah fotokatalis bismut oksida yang digunakan, tipe limbah senyawa organik yang akan didegradasi.

1.2. Road Map Kegiatan Penelitian

Penelitian yang diusulkan merupakan bagian dari peta jalan (*road map*) Rencana Induk Riset Nasional KEMENRISTEK DIKTI prioritas Riset Nasional 2015-2019, bidang fokus VII yaitu *material maju yang ditujukan untuk menguasai material strategis pendukung produk-produk teknologi untuk kemandirian produksi industri dalam negeri antara lain “material fungsional dan material nano serta material katalis”*. Penelitian ini juga mengacu pada Rencana Induk Penelitian Universitas Diponegoro 2016-2020 dengan Tema 2 yaitu *Ketersediaan energi dan air secara berkelanjutan* dengan isu strategis *environmental sustainability*. Ketua peneliti (Yayuk Astuti) sejak tahun 2009 telah melaksanakan penelitian dalam bidang rekayasa material: sintesis, modifikasi dan karakterisasi material yang pada akhirnya bertujuan untuk memperoleh material baru dengan sifat-sifat potensial untuk memenuhi kebutuhan manusia dan berwawasan lingkungan sebagaimana dipresentasikan pada skema 2.1. Sementara itu, *research* yang telah dilakukan dalam menciptakan *metal oxide based photocatalyst under visible light* oleh tim peneliti telah dimulai sejak tahun 2009 dengan menggunakan tungsten oksida (WO_3) baik *pure* maupun yang didop dengan Pt atau CuO [5, 31] sedangkan

penelitian tentang bismut oksida baik sintesis dan karakterisasinya telah dimulai tahun 2014 [30]. *Research map* terkait dengan pengembangan *metal oxide-based photocatalysist* yang sedang dikembangkan oleh tim peneliti ditunjukkan pada skema 1.1 sebagai berikut:



Skema 1.1 *Road map* kegiatan penelitian berbasis bismut oksida yang telah dan sedang dikembangkan

BAB 2 TINJUAN PUSTAKA

Bismuth oksida adalah suatu logam oksida semikonduktor yang cukup menarik perhatian karena menunjukkan sifat optik dan listrik yang baik seperti *band-gap* yang lebar, indeks bias tinggi, permitivitas dielektrik tinggi dan fotokonduktivitas baik [8]. Bismut oksida dilaporkan mempunyai enam polimorf yaitu: α , β , γ , δ , ϵ dan ω [32]. Sebagai serbuk, ada dua fase yang stabil : fase α monoklinik yang stabil pada kondisi atmosfer dan fase δ kubik yang terbentuk antara 730 dan 825 °C. Selama pendinginan dari fase temperatur tinggi, akan diperoleh fase metastabil, yaitu beta (β), gamma (γ), dan omega (ω) [33].

Sintesis bismuth oksida telah banyak dilakukan dengan berbagai macam metode, diantaranya sol-gel [34], *microwave assisted method* [35], hidrotermal [18], *chemical deposition method* [20] dan *solution combustion* [21, 36]. Salah satu metode yang banyak digunakan karena memiliki keuntungan diantaranya efisien dalam waktu dan energi, sederhana dan berbiaya rendah, dan mudah mengontrol ukuran partikel [37].

Metode *solution combustion* didasarkan pada prinsip bahwa sekali reaksi dimulai dengan pemanasan, reaksi eksotermik yang terjadi akan mempertahankan diri dalam interval waktu tertentu, sehingga menghasilkan serbuk sebagai produk akhir. Metode *solution combustion* telah diaplikasikann untuk mensintesis nanomaterial seperti BiVO₄ [26], Ni/NiO [27], Li₄Ti [28] and CoO [29]. Metode *solution combustion* merupakan suatu metode sintesis yang komponen utamanya terdiri dari *oxidant* dan *fuel*, serta prosesnya melibatkan suhu yang tinggi [37]. Dalam penelitian ini, yang berperan sebagai *oxidant* adalah bismut nitrat pentahidrat (Bi (NO₃)₃.5H₂O). Dalam metode *solution combustion*, beberapa parameter seperti temperatur, jenis *fuel* serta rasio *fuel-oxidizer* berpengaruh terhadap karakteristik yang dihasilkan. Dua parameter terakhir yaitu jenis *fuel* dan rasio *fuel-oxidizer* adalah yang paling signifikan dalam mengatur sifat produk akhir [38]. *Oxidizer* adalah substansi yang membantu proses pembakaran (*burning*) dan menyediakan oksigen (donor elektron). Hanya ketika *oxidizer* dan *fuel* tercampur dengan proporsi yang tepat bisa menghasilkan reaksi eksotermis. *Oxidizer* yang sering digunakan pada sintesis metal oksida dengan *solution combustion* adalah metal nitrat, metal sulfat dan karbonat. Serta *reducing reagent* sebagai *fuel* seperti glisin, sukrosa, urea. Nitrat berperan sebagai *oxidizer* untuk *fuel* selama reaksi combustion [25].

Perbedaan *fuel* menyebabkan perbedaan jumlah mol gas yang dihasilkan. Jumlah gas yang dihasilkan dalam jumlah besar akan menghasilkan banyak pori-pori dan luas permukaan yang lebih tinggi pada produk akhir [32]. Efek penggunaan *fuel* yang berbeda pada metode

solution combustion telah banyak dilakukan dalam mensintesis suatu logam oksida, seperti sintesis NiO [39], ZnCr_2O_4 [40], dan TiO_2 [41]. Raveendra dkk. [39] melaporkan hasil SEM menunjukkan morfologi NiO dengan urea berbentuk bola dan distribusinya seragam, sedangkan morfologi NiO dengan glisin lebih berpori. Menurut Raveendra dkk. [39] hal ini kemungkinan disebabkan pada proses *combustion*, glisin lebih banyak menghasilkan gas dibanding urea. Variasi *fuel* juga berpengaruh pada ukuran kristal dan luas permukaan dari produk hasil sintesis. Seperti yang dilaporkan oleh Rasouli dkk. [41] pada sintesis nanokristalin TiO_2 asam sitrat memberikan ukuran kristal yang paling besar diikuti oleh urea dan glisin. Analisis pada luas permukaan dengan BET menunjukkan luas permukaan TiO_2 dari yang terbesar ke terkecil adalah berturut – turut glisin, urea, dan asam sitrat.

Sementara itu, rasio *fuel-oxidant* (ϕ) dapat mempengaruhi morfologi, struktur kristal, dan ukuran partikel dari produk yang dihasilkan. Rasio *fuel-oxidant* (ϕ) akan menentukan jumlah gas yang terbentuk. Gas yang keluar selama reaksi akan memecah *cluster* dan membentuk pori-pori pada material. Semakin besar jumlah *fuel*, maka gas yang terbentuk akan semakin banyak sehingga akan menghambat pertumbuhan partikel, akibatnya pori yang dihasilkan akan semakin besar, dan ukuran partikel yang dihasilkan akan semakin kecil, hal ini juga menyebabkan perubahan morfologi produk yang dihasilkan [37].

La dkk. [21] mensintesis bismut oksida menggunakan metode *solution combustion* dengan variasi rasio *fuel-oxidant* 1,2; 0,8, dan 0,6. *Fuel* yang digunakan adalah asam sitrat, sedangkan *oxidant* yang digunakan adalah bismut nitrat pentahidrat. Produk yang dihasilkan adalah $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal) pada rasio *fuel-oxidant* 1,2 dan 0,8, sedangkan untuk rasio *fuel-oxidant* 0,6 dihasilkan produk campuran antara $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoklinik) dan $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal). Hasil SEM menunjukkan bahwa bismut oksida dengan rasio *fuel-oxidant* 1,2 memiliki ukuran material 20-30 nm, sedangkan untuk rasio *fuel-oxidant* 0,8 partikelnya masih terdiri dari aglomerat yang besar.

Bismut oksida merupakan semikonduktor yang memiliki energi *band gap* 2-3,96 eV [42], sehingga bismut oksida dapat digunakan sebagai fotokatalis dengan menggunakan cahaya *visible* maupun UV. Iyyapushpam dkk. [43] menguji aktivitas fotokatalisis $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dengan mendegradasi zat warna *methyl orange* menggunakan cahaya *visible* selama 30-240 menit, hasilnya $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mampu mendegradasi *methyl orange* sebesar 60% dalam waktu 240 menit.

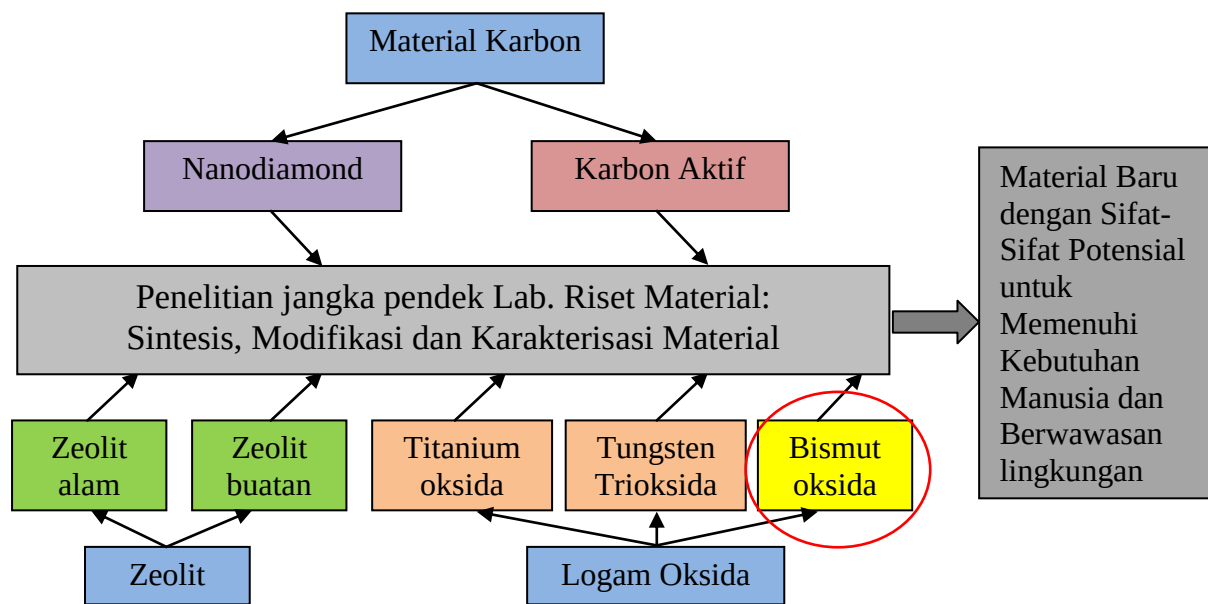
Aktivitas fotokatalis material baik itu Bi_2O_3 maupun material lainnya erat kaitannya dengan *band gap*, morfologi, dan ukuran partikelnya [44, 45]. Besar kecilnya nilai *band gap* suatu material fotokatalis akan menentukan aktivitas fotokatalitiknya dalam wilayah *visible*

atau ultra-violet (*visible-light photocatalyst* atau *UV-light photocatalyst*). Morfologi dan ukuran partikel berkaitan erat dengan *surface area* suatu material fotokatalis dimana semakin tinggi luas permukaan material katalis maka aktivitas fotokatalitiknya akan semakin tinggi. Karakteristik material tersebut berkaitan erat dengan prosedur sintesis yang digunakan.

Penggunaan metode *solution combustion* untuk sintesis bismuth oksida belum banyak dilakukan. Sebagaimana disebutkan sebelumnya, La dkk. [21] telah mensintesis bismuth oksida dengan metode ini namun investigasi terhadap aktivitas fotokatalitiknya belum dilakukan. Pada kelompok riset kami, telah melakukan uji pendahuluan terhadap sintesis bismut oksida dengan prekursor bismut subnitrate menggunakan metode *solution combustion* serta investigasi terhadap sifat fotokatalitik produk bismut oksida yang dihasilkan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa bismut oksida hasil sintesis memiliki aktivitas fotokatalis pada sinar tampak. Makalah telah dipublikasikan di *IOP conference series* pada tahun 2016 [30]. Hasil investigasi menunjukkan bismut oksida mampu mendegradasi 50 mL methyl orange (5 ppm) sebesar 37.8 % selama 12 jam perlakuan menggunakan lampu Tungsten 75 watt.

Dari kedua *research* tersebut, faktor-faktor yang berpengaruh dalam mensintesis material dengan metode *solution combustion* seperti jenis *fuel* yang berpengaruh terhadap tipe *flame* yang akan dihasilkan serta rasio antara *fuel-oxidant* belum sepenuhnya diteliti; bagaimana pengaruh faktor-faktor tersebut terhadap morfologi, ukuran, struktur kristal dan band gap dari partikel yang dihasilkan yang sangat penting dalam aktifitas fotokatalitik bismuth oksida yang dihasilkan. Terkait dengan usulan ini, *road map* penelitian sintesis dan karakterisasi bismut oksida dengan metode *solution combustion* sebagai fotokatalis untuk degradasi limbah senyawa organik diilustrasikan pada skema 2.2.

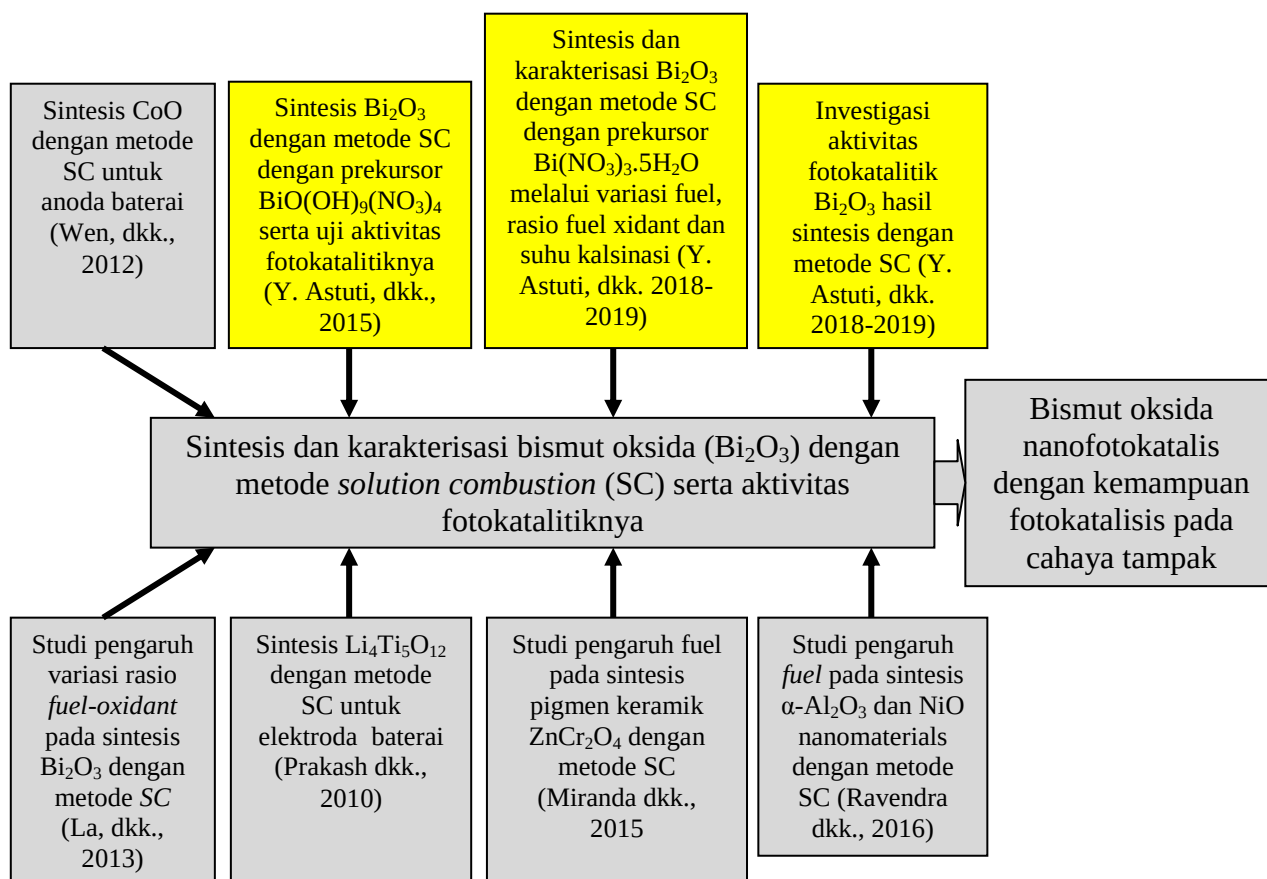
Beberapa skema berikut adalah road map penelitian yang dikembangkan di Lab. Kimia FSM UNDIP bidang material dan road map penelitian bidang kajian bismuth oksida sebagaimana ditunjukkan pada skema 2.1 dan 2.2, berturut-turut. Beberapa publikasi terkait dengan penelitian bismuth oksida dapat dilihat di luaran penelitian yang telah dicapai.



Skema 2.1 Road map penelitian yang sedang dikembangkan di laboratorium kimia bidang material jurusan kimia FSM UNDIP

LUARAN PENELITIAN YANG TELAH DICAPAI:

1. **Y. Astuti**, Amalia, N. Ayati, Rizka, Arumsari, 2016, Synthesis of α -Bismuth Oxide using Solution Combustion Method and Its Photocatalytic Properties, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 107: 012006
2. **Y. Astuti**, et al., 2017, Studying Impact of Different Precipitating Agents on Crystal Structure, Morphology and Photocatalytic Activity of Bismuth Oxide, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis – 2nd submission after revision*
3. **Y. Astuti**, et al, 2017, The Influence of Precipitating Agents on The Morphological and Photocatalytic Properties of Bismuth Oxide, *Advanced Science Letter-- in press*
4. **Y. Astuti**, et al., 2018, Synthesis and characterisation of bismuth oxide using precipitation method and its photocatalytic activity, --- *unpublished work and manuscript in preparation*
5. **Y. Astuti**, et al., 2018, Synthesis and characterisation of bismuth oxide using sol-gel method and its photocatalytic activity, --- *unpublished work and manuscript in preparation*



Skema 2.2 Road map penelitian yang sedang dikembangkan di laboratorium kimia bidang material jurusan kimia FSM UNDIP

Pada penelitian ini, beberapa teknik karakterisasi digunakan untuk mengetahui karakteristik dari material yang dihasilkan pada penelitian ini, antara lain X-Ray Diffraction (XRD) untuk mengetahui struktur kristal dari material hasil sintesis, Scanning Electron Microscopy (SEM) untuk mengetahui morfologi dan ukuran material, Energy Dispersive X-Ray (EDX) untuk mengidentifikasi unsur-unsur yang terdapat dalam suatu material, Spektrofotometer difusi reflaktansi UV-Vis (DRS UV-Vis) yang digunakan untuk penentuan energi celah fotokatalis hasil sintesis, *Thermal Gravimetric Analyzer* (TGA) untuk menentukan sifat termal suatu bahan dan spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) untuk mengkarakterisasi gugus fungsi yang terdapat pada produk hasil sintesis.

BAB 3 TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

3.1. Tujuan Penelitian

Secara umum penelitian ini bertujuan untuk mensintesis bismut oksida dengan metode *solution combustion* sebagai fotokatalis dalam mendegradasi limbah senyawa organik. Lebih khusus penelitian ini bertujuan untuk:

Tahun pertama: mensintesis bismuth oksida dengan menggunakan metode *solution combustion* untuk mendapatkan material fotokatalis yang mampu bekerja pada wilayah *visible light* dengan memperhatikan dan meneliti pengaruh beberapa kondisi sintesis seperti jenis *fuel* yang digunakan serta rasio antara *oxidizer* dan *fuel*.

Tahun kedua: Uji aktivitas fotokatalitik bismuth oksida hasil sintesis yang dilakukan pada tahun pertama untuk mendegradasi limbah senyawa organik dengan memperhatikan dan meneliti pengaruh beberapa parameter dalam proses fotokatalisis seperti jumlah fotokatalis, konsentrasi limbah, lama penyinaran serta pemanfaatan kembali fotokatalis bismut oksida yang telah digunakan dalam proses fotokatalisis.

3.2. Manfaat Penelitian

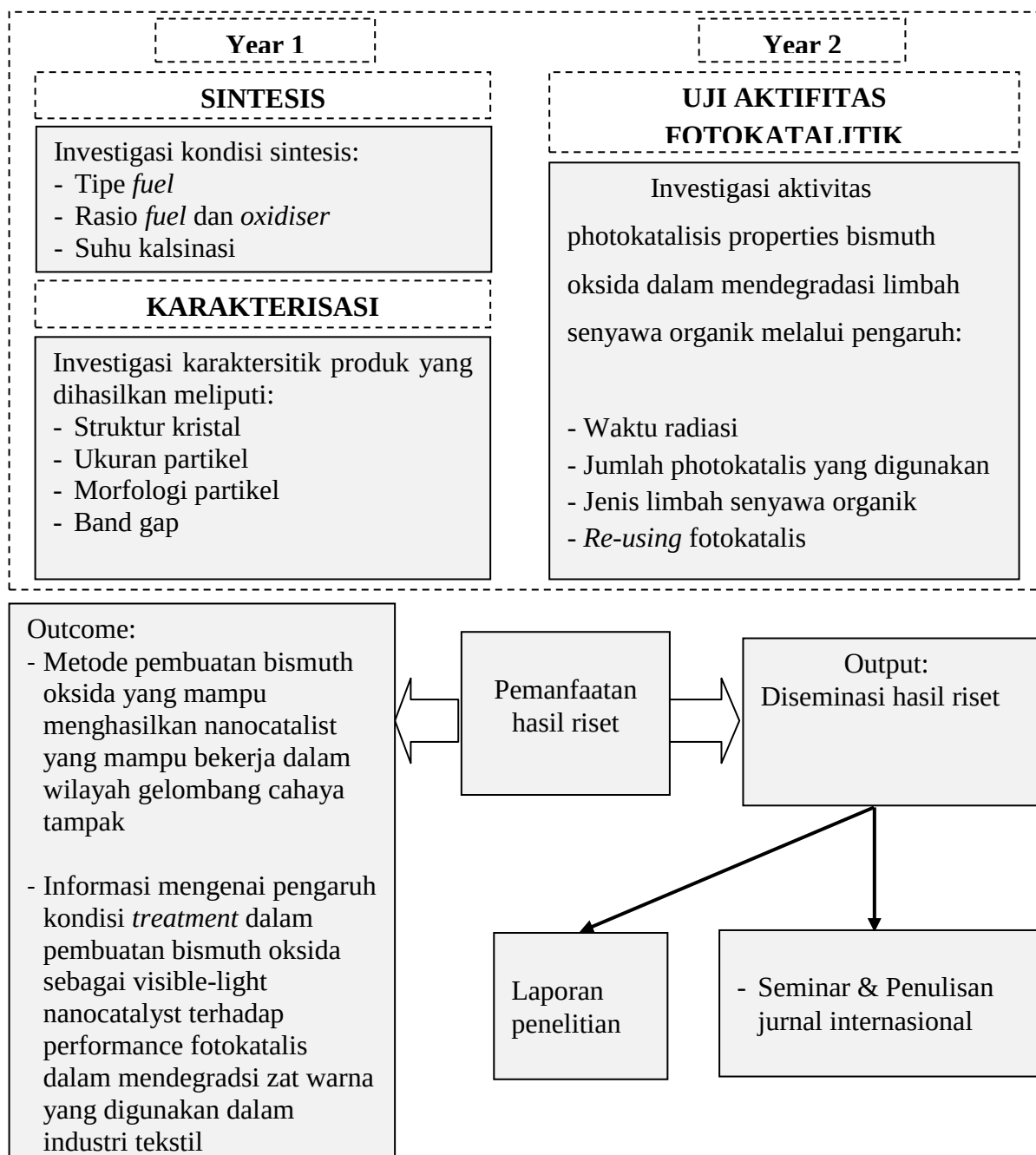
Keutamaan penelitian ini adalah penyediaan material bismut oksida sebagai fotokatalis yang mampu bekerja pada wilayah sinar tampak menggunakan metode *solution combustion* dimana metode ini mempunyai banyak keuntungan, antara lain prosesnya yang cepat dan mudah, efektif untuk mensintesis material dengan kemurnian tinggi, tingkat homogenitas tinggi, dan menghasilkan *crystalline powder* berukuran nano. Lebih lanjut, ke depannya penelitian ini bisa menawarkan alternatif material fotokatalis untuk proses degradasi limbah berbahaya terutama limbah yang berasal dari senyawa-senyawa organik seperti zat warna untuk batik, phenol, dll. Sifat hidrofob (tidak larut dalam air) dari material ini juga akan memberikan keuntungan yang lebih baik dibandingkan material fotokatalis yang lain yaitu dapat dipergunakannya kembali material ini sebagai fotokatalis untuk beberapa kali pemakaian.

3.3. Kontribusi Penelitian pada Ilmu Pengetahuan

Hasil penelitian ini juga diharapkan dapat memberikan kontribusi pada ilmu pengetahuan maupun pembangunan nasional. Dengan dihasilkannya bismut oksida sebagai material fotokatalis diharapkan akan membuka jalan untuk pemanfaatan jenis material lain selain material-material logam oksida yang telah dikenal seperti TiO_2 , ZnO , CuO dll. sebagai fotokatalis yang mampu mendegradasi limbah senyawa organik yang mampu bekerja pada cahaya *visible*. Lebih lanjut, material fotokatalis yang akan dihasilkan ini diharapkan akan mampu diaplikasikan untuk *indoor maupun outdoor pollutant treatments*. Pada *indoor pollutant treatment* diharapkan material bismut oksida mampu digunakan untuk mendegradasi limbah senyawa-senyawa organik dalam ruangan (*indoor*) menggunakan cahaya lampu biasa yang dipakai di rumah-rumah dimana cahaya UV dari sinar matahari sangat terbatas. Sedangkan pada *outdoor pollutant treatment*, material ini diharapkan bisa diaplikasikan untuk polutan yang lebih berbahaya pada air limbah industri menggunakan cahaya matahari sebagai sumber radiasinya.

BAB 4 METODE PENELITIAN

Penelitian dengan judul “sintesis dan karakterisasi bismut oksida dengan metode *solution combustion* sebagai fotokatalis untuk degradasi limbah senyawa organik” yang akan dilaksanakan dalam 2 tahun, meliputi beberapa tahapan eksperimen yaitu (i) sintesis bismuth oksida menggunakan metode *solution combustion*, (ii) karakterisasi bismuth oksida yang telah disintesis, (iii) uji aktifitas fotokatalitik bismuth oksida hasil sintesis sebagaimana diskemakan pada gambar 4.1.



Gambar 4.1 Peta jalannya kegiatan penelitian yang akan dikerjakan selama 2 tahun

4.1. Tahun Pertama

4.1.1. Sintesis Bismut Oksida dengan Metode *Solution Combustion*

Sintesis bismut oksida dengan metode *solution combustion* dalam penelitian ini mengikuti metode yang dianjurkan oleh La dkk. [21] namun dengan beberapa modifikasi kondisi sintesis. Variasi kondisi sintesis yang digunakan dalam penelitian ini adalah (i) tipe fuel, (ii) rasio *fuel-oxidant*, dan (iii) suhu kalsinasi. Tipe fuel yang digunakan adalah asam sitrat, urea dan glisin sedangkan rasio *fuel-oxidant*-nya (ϕ) adalah >1 , $=1$ dan <1 . Suhu kalsinasi akan dilakukan pada $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sintesis bismuth oksida dilakukan dengan menambahkan bismuth nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sebagai *oxidant* dalam HNO_3 kemudian dilakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* 600 rpm sampai terbentuk larutan homogen. Setelah itu, ditambahkan PEG dan asam sitrat (*fuel*). Campuran kemudian diaduk dengan kecepatan tinggi (sekitar 1200 rpm) dalam beberapa saat sampai terbentuk larutan transparan. Larutan berisi bahan-bahan tersebut kemudian dipanaskan pada suhu $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 8 jam. Pada tahap akhir, dilakukan kalsinasi selama 4 jam.

Prosedur sintesis bismuth oksida dengan metode *solution combustion* pada rasio *fuel-oxidant*-nya (ϕ) >1 , $=1$ dan <1 semuanya sama. Yang membedakan adalah massa $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*oxidant*) dan asam sitrat (*fuel*).

Prosedur sintesis untuk pengaruh *fuel* yang digunakan adalah sebagai berikut: sebanyak 2,9106 gram Bismut nitrat pentahidrat dilarutkan dalam 10 ml asam nitrat 0,04 M sampai homogen. Kemudian dilakukan penambahan asam sitrat sebagai *fuel* sebanyak 4,203 g. Selanjutnya ditambahkan 0,04 gram PEG lalu diaduk kuat menggunakan *magnetic stirrer* pada 1200 rpm selama 5 menit. Kemudian larutan dipanaskan selama 8 jam dengan suhu $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Selanjutnya dilakukan kalsinasi selama 4 jam dengan suhu $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prosedur sintesis ini diulang untuk jenis *fuel* yang berbeda yaitu glisin dan urea dengan massa berturut-turut sebesar 1,2011 g dan 1,5014 g.

4.1.2 Karakterisasi Material Hasil Sintesis

Serbuk bismuth oksida yang diperoleh dari hasil sintesis dengan beberapa kondisi sintesis yang berbeda kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM-EDX, TGA, FTIR, BET dan DRS UV berturut-turut untuk mengetahui struktur kristal, morfologi dan komposisi dari sampel yang dihasilkan, ukuran partikel, stabilitas termal, gugus fungsi yang ada, luas permukaan dan pori serta *band gap*.

4.1.3. Uji Aktivitas Photokatalitik

4.1.3.1. Pembuatan Larutan Metil Orange (MO)

Pembuatan larutan metil orange dimulai dengan membuat larutan induk MO 1000 ppm dengan cara melarutkan 0,1 gram MO dalam 100 ml aquades. Kemudian digojog dan disimpan pada botol yang telah dilapisi aluminium foil. Setelah itu membuat larutan MO dengan konsentrasi 5 ppm dari larutan MO 1000 ppm. Pembuatan larutan MO 5 ppm dengan cara melarutkan 2,5 ml larutan MO dari 1000 ppm kedalam 500 ml aquades, kemudian digojog dan setelah homogen disimpan pada botol yang telah dilapisi aluminium foil.

4.1.3.2 Uji Aktivitas Fotokatalitik

Uji aktivitas fotokatalis dilakukan dengan menambahkan 0,1 gram bismuth oksida dalam 50 ml MO 5 ppm. Kemudian larutan tersebut dimasukkan dalam reaktor fotokatalis lalu diaduk dengan *magnetic stirrer* dengan lama waktu yang divariasikan. Variasi waktu yang dilakukan yaitu 2 jam, 4 jam, 6 jam, 8 jam, dan 10 jam dibawah cahaya UV 11 watt. Setelah itu diamati perubahan volume setelah waktu pengujian selesai dan diamati juga perubahan warna sebelum dan sesudah pengujian.

4.2. Tahun kedua

Penelitian tahun kedua merupakan pengembangan penelitian tahun pertama. Pada tahun kedua ini, beberapa tahapan eksperimen akan dilakukan yang meliputi: (i) fabrikasi bismuth oksida dengan metode *solution combustion* dan (ii) uji aktivitas fotokatalitik bismuth oksida hasil sintesis pada tahun pertama dalam mendegradasi zat warna. Beberapa kondisi eksperimen dalam uji aktivitas fotokatalitik bismuth oksida adalah (i) jumlah bahan, (ii) lama radiasi, (iii) jenis zat warna, (iv) penggunaan kembali (*re-use*) fotokatalis yang telah digunakan akan diinvestigasi pengaruhnya terhadap performance bismuth oksida yang dihasilkan sebagai *visible-light photocatalyst candidate* yang baik.

BAB 5 HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI

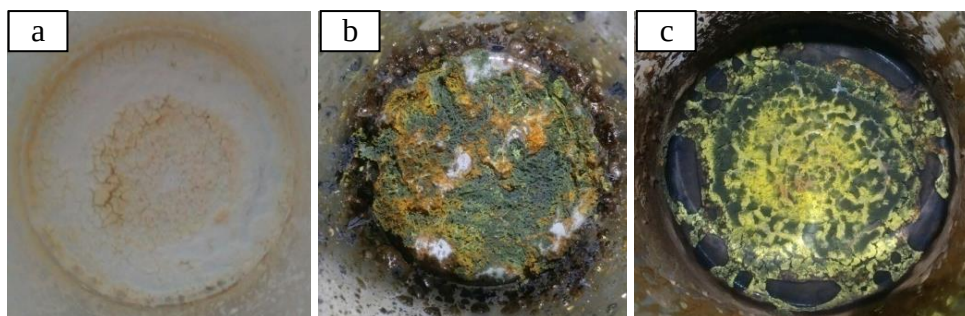
5.1. Hasil dan Pembahasan

5.1.1 Sintesis Bismut Oksida dengan Metode *Solution Combustion* dengan variasi *Fuel*

Pada penelitian ini bismut oksida (Bi_2O_3) disintesis menggunakan metode *solution combustion* (SC) dengan variasi *fuel*. Metode SC merupakan proses yang menggunakan reaksi pembakaran pada fase cairan untuk memproduksi material padat anorganik dalam reaksi redoks. Prekursor pada SC umumnya terdiri dari logam nitrat yang berperan sebagai sumber logam dan agen pengoksidasi (*oxidizer*), serta *fuel* yang berperan sebagai agen pereduksi. Pada penelitian ini, prekursor yang digunakan adalah bismut nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) serta *fuel* yang bervariasi, yaitu urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), glisin ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) dan asam sitrat monohidrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Pada penelitian ini, bismut nitrat pentahidrat dilarutkan dalam pelarut asam nitrat kemudian ditambahkan *fuel* serta PEG 6000 yang kemudian dilarutkan kembali. Larutan yang terbentuk kemudian dipanaskan pada suhu 300°C selama 8 jam di atas *hot plate*. Pemanasan larutan bertujuan untuk menguapkan pelarut dan ketika suhu pembakaran tercapai, reaksi eksotermik akan terjadi. Adapun fungsi PEG 6000 adalah sebagai *dispersant*. Menurut Li [46], PEG diasumsikan dapat memperlambat kecepatan difusi dari inti kristal yang terbentuk menuju permukaan kristal. Akibat melambatnya proses difusi, laju pertumbuhan kristal juga melambat sehingga ukuran kristal akan menjadi lebih kecil serta lebih homogen.

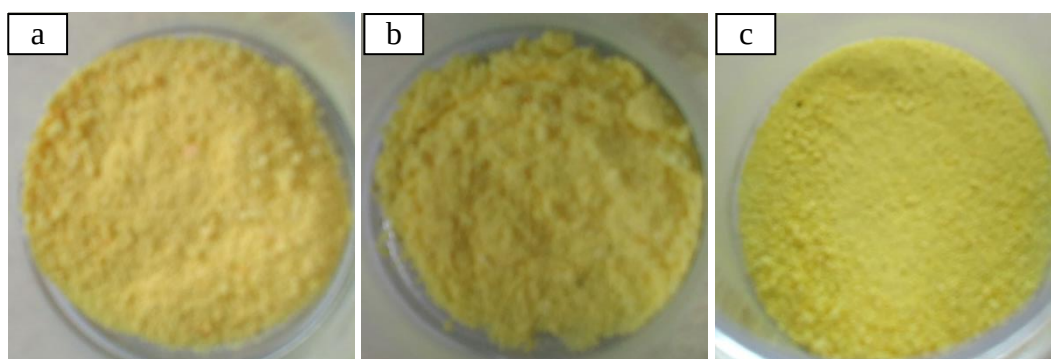
Hasil sintesis bismut oksida dengan metode SC pada tahap ini dapat dilihat pada gambar 5.1. Pada sampel dengan *fuel* urea (gambar 5.1a), serbuk yang diperoleh menunjukkan warna putih kekuningan dan sebagian kecil berwarna kuning. Sampel dengan *fuel* glisin (Gambar 5.1b) berwarna hijau keabu-abuan dengan sedikit warna kuning. Adapun sampel dengan *fuel* asam sitrat (Gambar 5.1c) berwarna kuning dan sebagian berwarna hitam. Warna kuning pada sampel dapat diasumsikan merupakan bismut oksida yang telah terbentuk. Warna hitam pada sampel dengan *fuel* asam sitrat dan glisin menunjukkan masih adanya karbon pada sampel.



Gambar 5.11 Hasil setelah pemanasan selama 8 jam dengan variasi *fuel* a) urea b) glisin c) asam sitrat

Serbuk yang didapatkan dari hasil pemanasan pada suhu 300 °C selanjutnya dikalsinasi selama 4 jam pada suhu 700 °C. Gambar 5.2 menunjukkan produk ketiga sampel setelah proses kalsinasi berupa serbuk berwarna kuning. Adapun berat ketiga sampel tersebut untuk *fuel* urea, glisin, dan asam sitrat berturut-turut adalah 1,18 g; 1,06 g; 1,16 g dengan presentase hasil 84,88 %, 75,81 %, dan 83,52 %. Serbuk berwarna kuning dari ketiga sampel mengindikasikan telah terbentuknya bismut oksida, sesuai dengan yang dinyatakan oleh Eastaugh [47] bahwa bismut oksida eksis sebagai serbuk berwarna kuning.

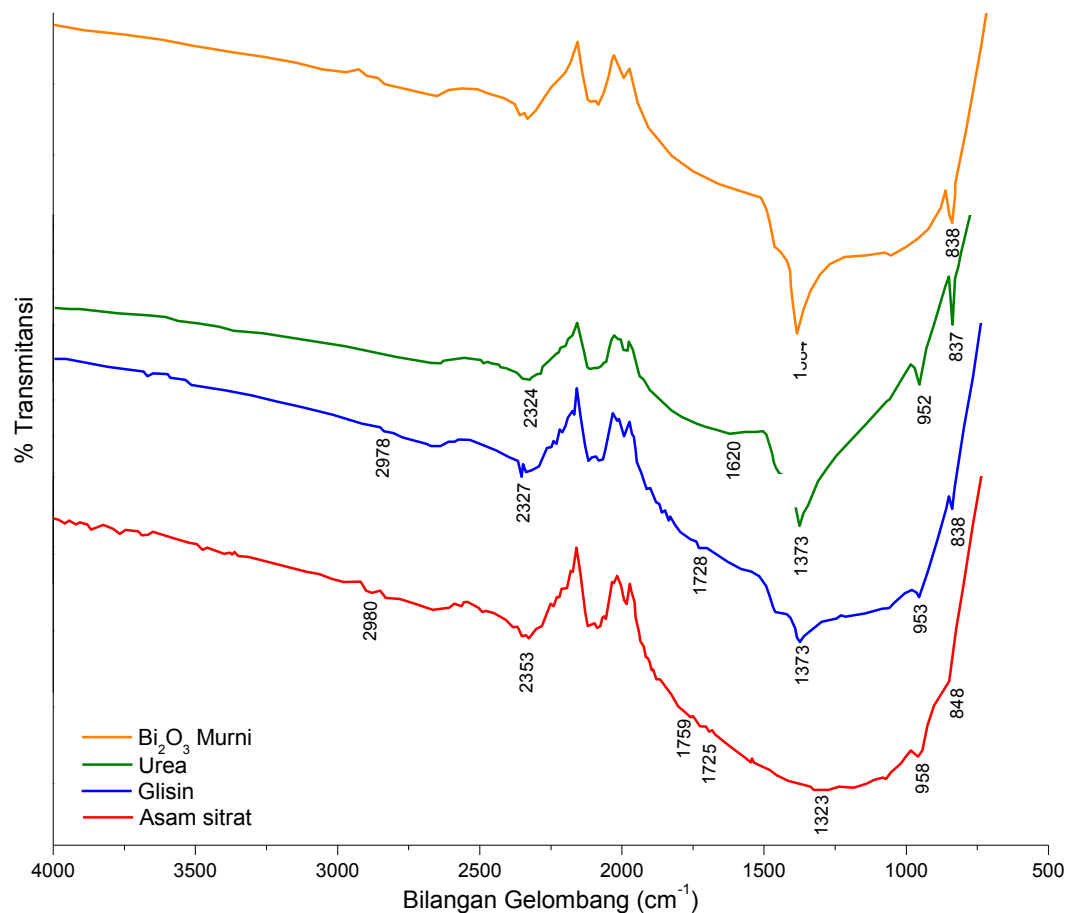
Menurut Richerson, Richerson [48] salah satu sifat optikal yaitu warna dihasilkan oleh absorpsi radiasi cahaya tampak (*visible*) pada rentang panjang gelombang 400 hingga 700 nm. Suatu material semikonduktor akan mengabsorpsi cahaya yang memiliki panjang gelombang yang lebih pendek atau dengan kata lain memiliki energi yang lebih besar [49]. Bismut oksida memiliki energi *band gap* antara 2,0-3,31 eV, sehingga bismut oksida dapat menyerap berkas cahaya dengan energi yang lebih besar yaitu cahaya biru dan violet (2,5-3,0 eV). Cahaya biru dan violet yang terabsorpsi akan terlihat oleh mata berupa warna kuning [48].



Gambar 5.12 Serbuk hasil sintesis bismut oksida dengan variasi *fuel* a) urea b) glisin c) asam sitrat

Sintesis *solution combustion* menghasilkan suatu logam oksida terjadi dari kombinasi reaksi dekomposisi garam nitrat dan reaksi oksidasi *fuel*. Material prekursor akan berubah menjadi logam oksida serta gas-gas H_2O , CO_2 , dan N_2 [50]. Hal yang sama juga dinyatakan oleh Varma, Mukasyan [51] bahwa gas H_2O , CO_2 , dan N_2 merupakan produk gas yang terbentuk pada reaksi *combustion*.

Keberhasilan sintesis bismuth oksida diidentifikasi menggunakan instrumen FTIR. Spektra IR yang diperoleh untuk ketiga sampel bismut oksida hasil sintesis dengan variasi *fuel* serta Bi_2O_3 murni ditunjukkan pada gambar 5.3.



Gambar 5.13 Spektra FTIR bismut oksida murni serta bismut oksida hasil sintesis dengan *fuel* urea, glisin, dan asam sitrat

Spektra IR bismut oksida untuk masing-masing *fuel* yaitu urea, glisin, dan asam sitrat menunjukkan terdapat puncak 837, 838 dan 848 cm^{-1} yang dapat dindikasikan sebagai Bi-O-Bi [52]. Sementara itu, puncak pada 1373, 1373, dan 1323 cm^{-1} dapat dindikasikan sebagai Bi-O *stretching* [52]. Dengan adanya kedua puncak tersebut dapat diasumsikan bahwa Bi_2O_3

telah terbentuk. Hal tersebut juga didukung oleh spektra IR Bi_2O_3 murni yang menunjukkan adanya puncak pada 838 cm^{-1} serta 1384 cm^{-1} .

Pada ketiga sampel bismut oksida dengan *fuel* urea, glisin dan asam sitrat terdapat puncak pada $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ yang diindikasikan sebagai CO_2 *stretching* asimetrik yang teradsorpsi pada permukaan [53]. Keberadaan CO_2 tersebut kemungkinan berasal dari proses sintesis *solution combustion* yang menghasilkan gas CO_2 .

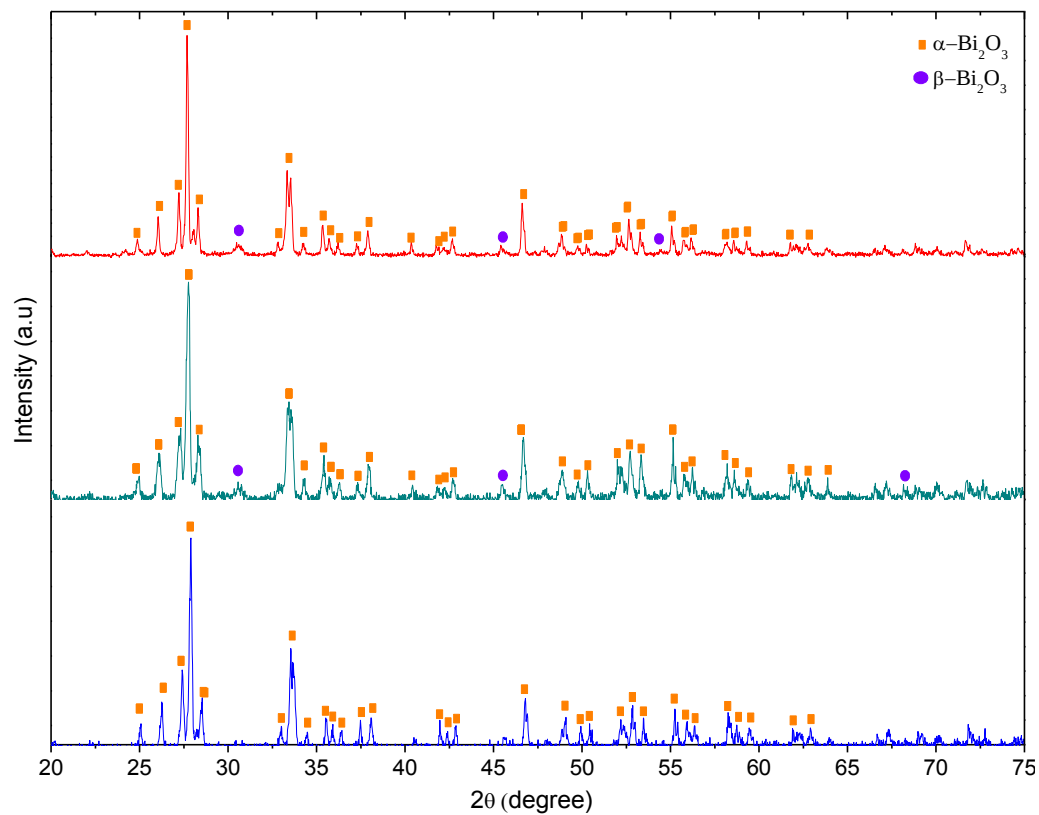
Pada spektra IR ketiga sampel juga terdapat puncak dengan intensitas rendah, seperti pada spektra bismut oksida dengan *fuel* urea terdapat puncak pada 1620 cm^{-1} yang diindikasikan sebagai N-H *bending* yang berasal dari urea [54]. Pada spektra IR bismut oksida dengan *fuel* glisin terdapat puncak pada 1728 cm^{-1} yang diindikasikan sebagai C=O yang berasal dari glisin [55]. Sementara itu, pada spektra IR bismut oksida dengan *fuel* asam sitrat terdapat puncak pada 1725 dan 1759 cm^{-1} ; serta 2880 dan 2978 cm^{-1} yang diindikasikan sebagai gugus C=O serta C-H *stretching* yang berasal dari asam sitrat [55].

Karakteristik Bismut Oksida Hasil Sintesis

Karakterisasi menggunakan instrumen XRD bertujuan untuk mengetahui struktur kristal produk hasil sintesis. Pada analisis XRD ini, puncak pada difraktogram XRD terlebih dahulu di-*fitting* menggunakan aplikasi OriginPro 8 untuk mengetahui nilai 2θ yang lebih akurat. Nilai 2θ yang diperoleh dari hasil *fitting* selanjutnya dibandingkan dengan database *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) untuk mengetahui struktur kristal. Difraktogram XRD bismut oksida dengan variasi *fuel* dapat dilihat pada gambar 5.4.

Hasil analisis XRD pada gambar 5.4 menunjukkan struktur kristal bismut oksida yang disintesis menggunakan *fuel* urea dan glisin merupakan campuran $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoklinik) dan $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal). Sementara itu, bismut oksida dengan *fuel* asam sitrat merupakan jenis $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoklinik). Keberadaan $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ditandai dengan adanya puncak dengan nilai 2θ sebesar 27.686 ; 33.336 ; 27.214 ; untuk bismut oksida dengan *fuel* urea, 27.762 ; 33.409 ; 27.310 ; untuk bismut oksida dengan *fuel* glisin, serta 27.892 ; 33.544 ; 27.412 ; untuk bismut oksida dengan *fuel* asam sitrat. Puncak-puncak tersebut sesuai dengan struktur kristal $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ berdasarkan database JCPDS nomor 41-1449. Keberadaan $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ditandai dengan adanya puncak dengan nilai 2θ sebesar 30.478 ; 45.420 ; dan 54.445 untuk bismut oksida dengan *fuel* urea, serta 30.565 ; 45.505 ; 68.860 untuk bismut oksida

dengan *fuel* glisin. Puncak-puncak tersebut sesuai dengan struktur kristal β - Bi_2O_3 berdasarkan database JCPDS nomor 27-0050.



Gambar 5.14 Difraktogram XRD bismut oksida dengan variasi *fuel* a) urea, b) glisin dan c) asam sitrat

Berdasarkan fase kristalnya, hasil analisis XRD menunjukkan bahwa bismut oksida yang disintesis dengan *fuel* asam sitrat hanya memiliki satu fase, yaitu α - Bi_2O_3 . Hasil tersebut juga sesuai dengan yang dilaporkan oleh Astuti, Fauziyah [56] bahwa bismut oksida yang disintesis dengan *fuel* asam sitrat merupakan α - Bi_2O_3 . Sementara itu, bismut oksida yang disintesis dengan *fuel* urea dan glisin, selain memiliki fase α - Bi_2O_3 juga terdapat beberapa fase β - Bi_2O_3 . Keberadaan fase α - Bi_2O_3 yang dominan pada ketiga sampel disebabkan fase α - Bi_2O_3 merupakan fase yang paling stabil pada suhu ruang dibanding polimorf Bi_2O_3 yang lain. Sementara itu, keberadaan β - Bi_2O_3 kemungkinan terbentuk dari proses pendinginan setelah kalsinasi pada suhu 700 °C. Menurut [Jalalah, Faisal [57]], fase β - Bi_2O_3 terbentuk pada suhu sekitar 650 °C dari proses pendinginan fase δ - Bi_2O_3 yang terbentuk pada suhu sekitar 730 °C.

Ukuran bulir kristal ketiga sampel juga diukur berdasarkan persamaan Debby-Scherrer. Hasil pengukuran tersebut menunjukkan ukuran bulir kristal bismut oksida dengan *fuel* urea, glisin, dan asam sitrat berturut-turut adalah 46,1 nm, 54,6 nm, dan 61,9 nm.

Perbedaan ukuran bulir kristal tersebut dapat ditinjau dari perbedaan keeksotermisan dari reaksi ketiga sampel. Dengan terlebih dahulu menghitung rasio *fuel/oxidizer* (ϕ) pada lampiran 3, diketahui nilai ϕ dari sampel yang menggunakan *fuel* urea, glisin, dan asam sitrat berturut-turut adalah sekitar 1,3; 2; dan 4. Kondisi tersebut dinamakan *fuel-rich* sebab nilai ϕ untuk ketiga sampel lebih dari 1. Pada kondisi *fuel-rich*, reaksi SC membutuhkan oksigen dari atmosfer untuk menyempurnakan reaksi pembakaran *fuel*. Penggunaan *fuel* asam sitrat membutuhkan oksigen dari atmosfer yang jauh lebih banyak dibandingkan dengan glisin dan urea. Hal tersebut diasumsikan menyebabkan reaksi *combustion* pada penggunaan *fuel* asam sitrat lebih eksotermik atau dengan kata lain menghasilkan panas yang lebih banyak.

Perbedaan keeksotermisan ketiga sampel tersebut dapat dihitung dari entalpi pembakaran (ΔH_c). Entalpi pembakaran secara teoritis ditentukan dari selisih entalpi pembentukan standar (ΔH_f°) antara produk dengan reaktan. Nilai ΔH_f° dari tiap produk dan reaktan ditunjukkan pada tabel 5.1. Menurut Varma (2012) entalpi pembakaran tersebut menunjukkan jumlah kalor yang dilepaskan selama reaksi berlangsung yang disebut sebagai kalor reaksi (Q).

$$Q = \Delta H_c = \sum n \Delta_f H_j - \sum n \Delta_f H_i$$

dengan $\Delta_f H_j$ dan $\Delta_f H_i$ adalah entalpi pembentukan standar dari produk dan reaktan. Nilai entalpi pembakaran dari ketiga sampel dapat dilihat pada Tabel 5.2.

Tabel 5.4 : Entalpi pembentukan standar tiap produk dan reaktan pada reaksi sintesis *solution combustion* dengan variasi *fuel*

Senyawa	ΔH_f° , kJ/mol	Referensi
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-1986.87	[58]
Bi_2O_3	-573.9	[59]
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	-333.5	(Varma, 2015)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	-528.5	(Varma, 2015)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1838	(Varma, 2015)
H_2O	-241.8	(Varma, 2015)
CO_2	-393.5	(Varma, 2015)

Tabel 5.5: Entalpi pembakaran reaksi antara bismuth nitrat pentahidrat dengan tiap *fuel*

<i>Fuel</i>	ΔH_c , kJ/mol
Urea	- 2551.56
Glisin	- 4771.49
Asam Sitrat	- 10564.8

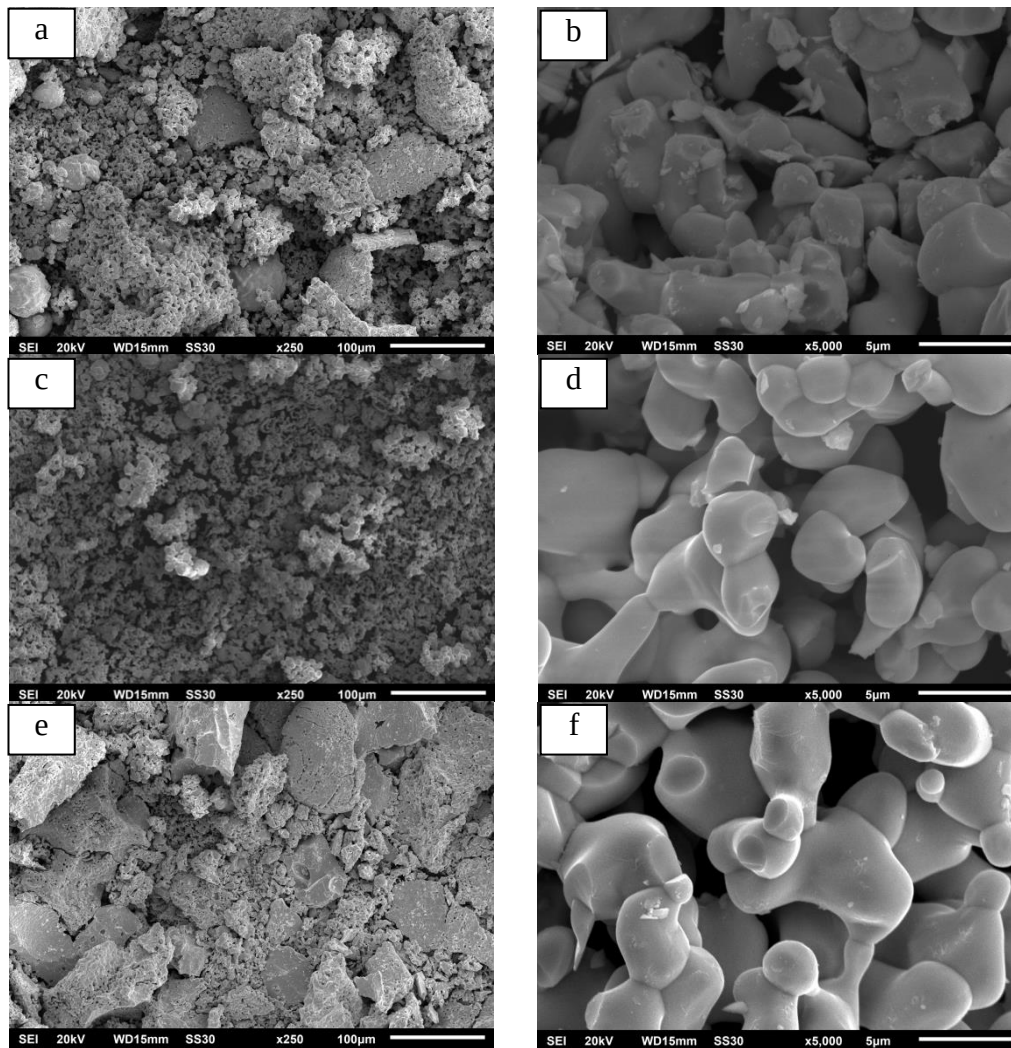
Berdasarkan Tabel 5.2, penggunaan *fuel* asam sitrat memberikan nilai entalpi pembakaran terbesar, diikuti oleh glisin dan urea. Besarnya nilai entalpi pembakaran dari *fuel* asam sitrat tersebut menunjukkan besarnya panas yang dihasilkan selama reaksi yang diasumsikan memicu pembentukan kristal yang lebih besar dibandingkan *fuel* urea dan glisin. Penelitian yang dilakukan oleh Fazli, Tafreshi [60] pada sintesis Al_2O_3 serta Toniolo, Takimi [61] pada sintesis Fe_2O_3 juga menunjukkan hasil yang sama yaitu semakin tinggi nilai entalpi reaksinya membuat ukuran kristalnya juga semakin besar.

Hasil yang sama juga diperoleh dari pengukuran partikel ketiga sampel bismut oksida berdasarkan gambar SEM yang diperoleh. Gambar SEM dari ketiga sampel ditunjukkan pada gambar 5.5 yang menunjukkan bahwa morfologi ketiga sampel bismut oksida hampir sama dengan bentuk seperti terumbu karang.

Ukuran partikel dari gambar SEM dianalisis menggunakan *software* ImageJ dengan menghitung luas area rata-rata partikel tersebut. Selanjutnya, dengan mengasumsikan partikel berbentuk bola maka dari luas area rata-rata (A) yang diperoleh, dapat dihitung diameter partikel (d) dengan menggunakan persamaan sebagai berikut [62] :

$$d = 2 \times \sqrt{\frac{A}{\pi}}$$

Tabel 5.3 menunjukkan hasil pengukuran diameter rata-rata partikel. Berdasarkan tabel tersebut, bismut oksida dengan *fuel* urea memiliki ukuran terkecil diikuti oleh glisin dan asam sitrat. Hal tersebut juga sesuai dengan hasil analisis XRD yang menunjukkan ukuran kristal bismut oksida dengan *fuel* urea memiliki ukuran terkecil, diikuti oleh glisin dan asam sitrat.



Gambar 5.15 Hasil SEM bismut oksida menggunakan *fuel* a) urea perbesaran 250x; b) urea perbesaran 5000x; c) glisin perbesaran 250x; d) glisin perbesaran 5000x; e) asam sitrat perbesaran 250x; f) asam sitrat perbesaran 5000x

Tabel 5.6: Diameter rata-rata partikel bismut oksida hasil sintesis dengan metode *solution combustion*

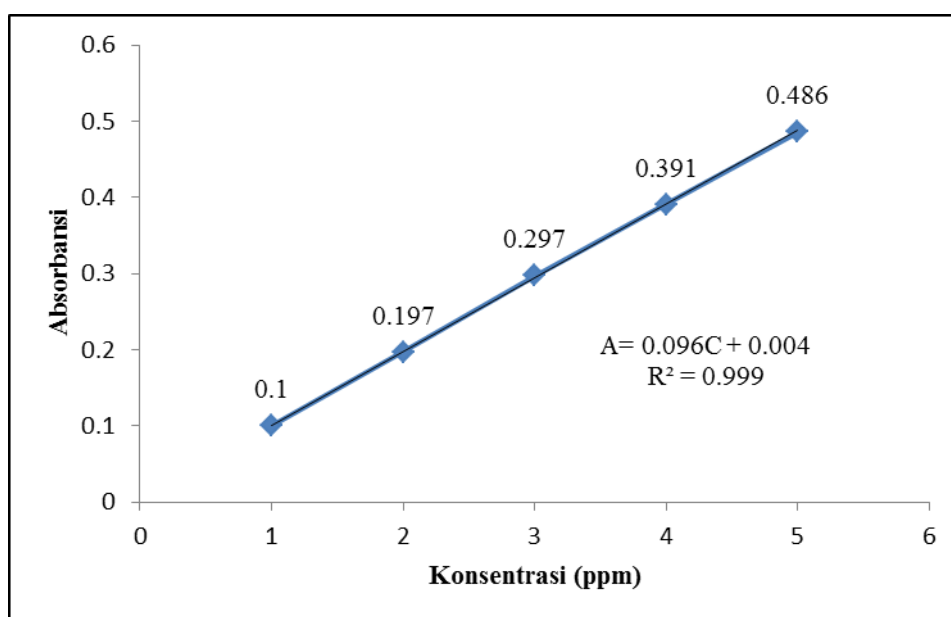
Jenis <i>fuel</i>	Diameter rata-rata partikel (μm)
Urea	4.13
Glisin	4.16
Asam Sitrat	5.35

Perbedaan diameter partikel dari ketiga sampel tersebut disebabkan oleh perbedaan nilai ΔH_c . Semakin tinggi nilai ΔH_c maka energi yang digunakan dalam reaksi semakin tinggi sehingga partikel yang terbentuk akan semakin besar.

Aktivitas Fotokatalisis Bismut Oksida

Pada penelitian ini bismut oksida yang telah disintesis dengan metode *solution combustion* diuji aktivitas fotokatalisisnya dalam mendegradasi zat warna *methyl orange* (MO). Pengujian dilakukan di bawah paparan sinar ultraviolet A (315-400 nm) pada rentang waktu 2 hingga 10 jam dengan interval 2 jam. Larutan *mehtyl orange* setelah proses fotokatalisis diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-vis.

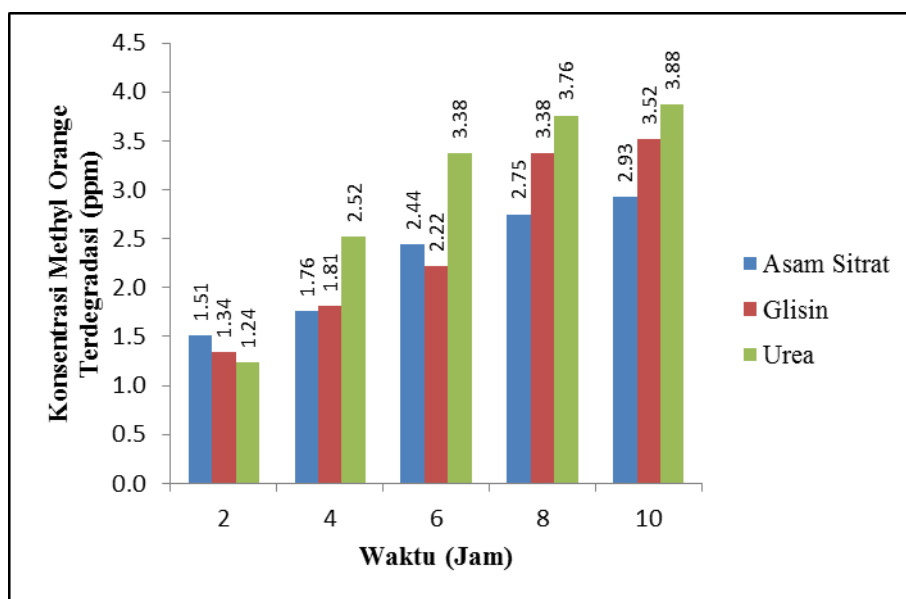
Penentuan konsentrasi MO setelah proses fotokatalisis ditentukan berdasarkan kurva kalibrasi hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi MO pada rentang 1 ppm hingga 5 ppm dengan interval 1 ppm.



Gambar 5.16 Kurva kalibrasi *methyl orange*

Pada gambar 5.6, hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi *methyl orange* ditunjukkan oleh persamaan $A = 0.096C + 0.004$; dengan A adalah absorbansi dan C adalah konsentrasi MO. Kurva kalibrasi tersebut kemudian digunakan untuk menentukan konsentrasi MO setelah proses fotokatalisis.

Pengaruh waktu fotokatalisis pada rentang 2 hingga 10 jam dengan interval 2 jam terhadap konsentrasi *methyl orange* ditunjukkan pada gambar 5.7.



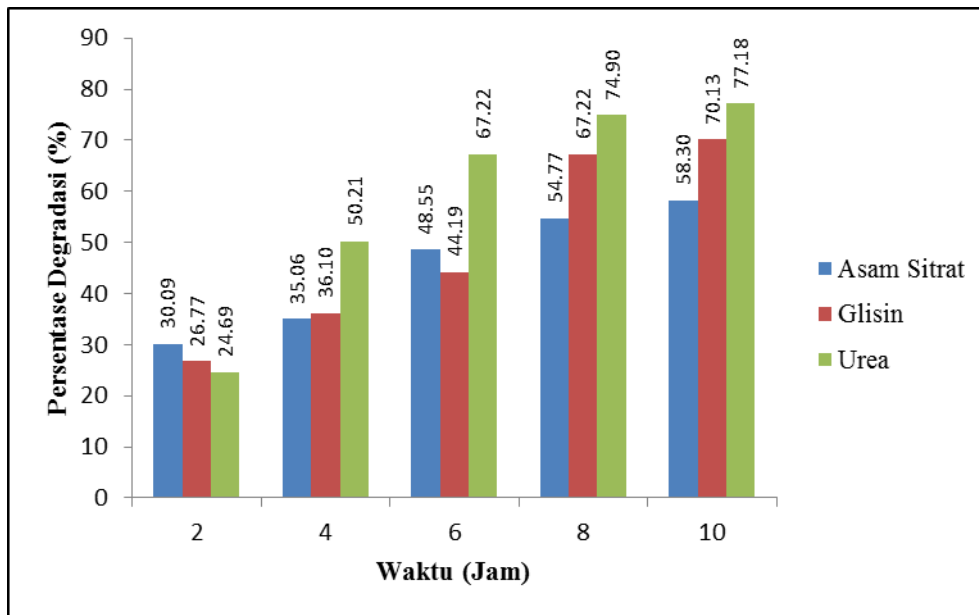
Gambar 5.17 Grafik pengaruh waktu fotokatalisis terhadap konsentrasi *methyl orange* yang terdegradasi oleh bismut oksida hasil sintesis dengan variasi *fuel*

Pada gambar 5.7 terlihat bahwa konsentrasi MO yang terdegradasi semakin besar seiring dengan pertambahan waktu fotokatalisis. Pada waktu fotokatalisis 2 jam, degradasi *methyl orange* oleh ketiga sampel tidak jauh berbeda yaitu berada pada kisaran 1.2-1.5 ppm, dengan degradasi tertinggi berada pada sampel bismut oksida dengan *fuel* asam sitrat diikuti oleh glisin dan urea. Pada waktu fotokatalisis 4, 8, dan 10 jam, degradasi tertinggi berada pada sampel bismut oksida dengan *fuel* urea diikuti glisin dan asam sitrat. Pada waktu fotokatalisis 6 jam, degradasi tertinggi berada pada bismut oksida dengan *fuel* urea diikuti asam sitrat dan glisin. Secara umum pada rentang waktu fotokatalisis 2 jam hingga 10 jam, degradasi tertinggi berada pada waktu 10 jam baik untuk bismut oksida dengan *fuel* asam sitrat, glisin, maupun urea. Hal tersebut disebabkan semakin lama waktu penyinaran, semakin banyak foton yang mengenai sistem [63].

Persentase penurunan degradasi zat warna setelah proses fotokatalisis dengan variasi waktu menurut Patil, Shrivastava [64] dapat dihitung menggunakan persamaan berikut :

$$\text{persentase degradasi} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \%$$

dengan C_0 merupakan konsentrasi awal, sedangkan C_t adalah konsentrasi pada waktu t . Grafik pengaruh waktu fotokatalisis terhadap persentase degradasi konsentrasi MO ditunjukkan pada gambar 5.8.



Gambar 5.18 Grafik pengaruh waktu fotokatalisis terhadap persentase degradasi konsentrasi *methyl orange* oleh bismut oksida hasil sintesis dengan variasi *fuel*

Hasil fotokatalisis tersebut menunjukkan bismut oksida yang disintesis menggunakan *fuel* urea memiliki persen degradasi terbesar diikuti oleh glisin dan asam sitrat.

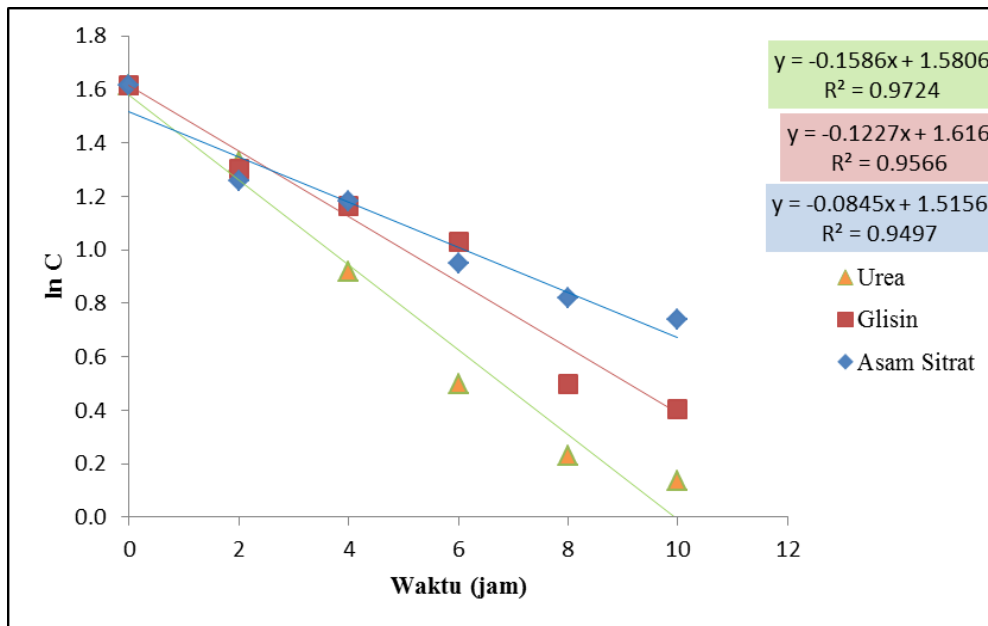
Dalam penelitian ini kinetika pada proses degradasi zat warna MO oleh ketiga sampel bismut oksida dipelajari. Menurut Wang dkk. (2014) aktivitas degradasi zat warna umumnya mengikuti kinetika reaksi orde 1 yang dinyatakan dengan:

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt$$

dengan C_0 = konsentrasi awal larutan MO (ppm), C_t = konsentrasi larutan MO (ppm) pada waktu t , dan k = konstanta laju reaksi pada orde 1 (s^{-1}).

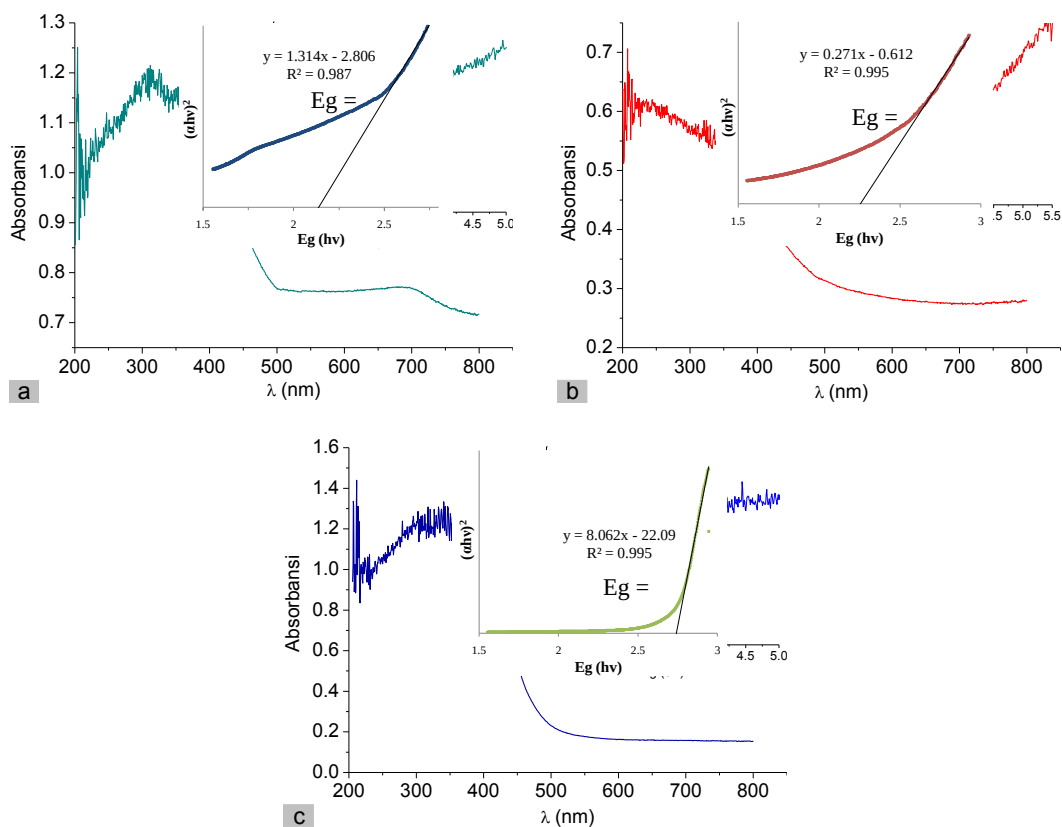
Gambar 5.9 menunjukkan grafik reaksi orde 1 pada degradasi MO. Nilai *slope* pada persamaan garis yang diperoleh pada grafik tersebut menunjukkan nilai konstanta laju reaksi degradasi MO. Nilai konstanta laju reaksi degradasi MO dari bismut oksida dengan *fuel* urea, glisin, dan asam sitrat berturut-turut adalah $4.38 \times 10^{-5} s^{-1}$, $3.38 \times 10^{-5} s^{-1}$ dan $2.33 \times 10^{-5} s^{-1}$.

Berdasarkan persentase degradasi konsentrasi *methyl orange* serta nilai konstanta laju reaksi dari ketiga sampel, terlihat bahwa bismuth oksida yang disintesis dengan menggunakan *fuel* urea menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang lebih baik diikuti oleh *fuel* glisin dan asam sitrat.



Gambar 5.19 Grafik reaksi orde 1 degradasi *methyl orange*

Hasil fotokatalisis tersebut disebabkan nilai energi *band gap* dari bismut oksida yang menggunakan *fuel* urea paling kecil diikuti oleh glisin dan asam sitrat, sebagaimana yang ditunjukkan pada gambar 5.10.



Gambar 5.20 Grafik DRS-UV bismut oksida hasil sintesis dengan *fuel* a) urea b) glisin dan c) asam sitrat

Labib [53] menyatakan bahwa semakin kecil *band gap*, maka aktivitas fotokatalitik suatu material akan semakin baik. Nilai energi *band gap* dari ketiga sampel tersebut diperoleh dari analisis data dari instrumen DRS-UV. Plot kurva yang dihasilkan dari instrumen DRS-UV berupa panjang gelombang (nm) dari sumber cahaya *versus* absorbansi. Energi *band gap* kemudian dihitung menggunakan metode *Tauc Plot*. Pada metode *Tauc Plot*, energi *band gap* diperoleh dengan membuat kurva $(\alpha h\nu)^2$ (sumbu y) vs energi *band gap* (sumbu x) dalam satuan eV. Daerah linier pada kurva lalu diekstrapolasi memotong sumbu x pada $(\alpha h\nu)^2 = 0$ untuk memperoleh nilai energi *band gap* [65, 66]. Nilai *band gap* untuk bismut oksida dengan *fuel* asam sitrat (2,74 eV) tidak berbeda jauh dengan yang dilaporkan oleh Iyyapushpam, Nishanthi [67] yaitu 2,73 eV untuk $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Pola XRD dari bismut oksida dengan *fuel* asam sitrat juga mendukung hasil tersebut yakni berstruktur kristal $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Aktivitas fotokatalitik bismut oksida dengan *fuel* urea yang lebih baik juga kemungkinan disebabkan ukuran partikelnya. Berdasarkan hasil SEM pada gambar 5.5, ukuran partikel bismut oksida dengan *fuel* urea lebih kecil dibandingkan glisin dan asam sitrat. Apabila suatu material mempunyai ukuran partikel yang kecil maka material tersebut memiliki luas permukaan yang besar. Acers [68] menyatakan bahwa sampel yang berbentuk serbuk dengan luas permukaan yang besar akan meningkatkan aktivitas fotokatalitiknya.

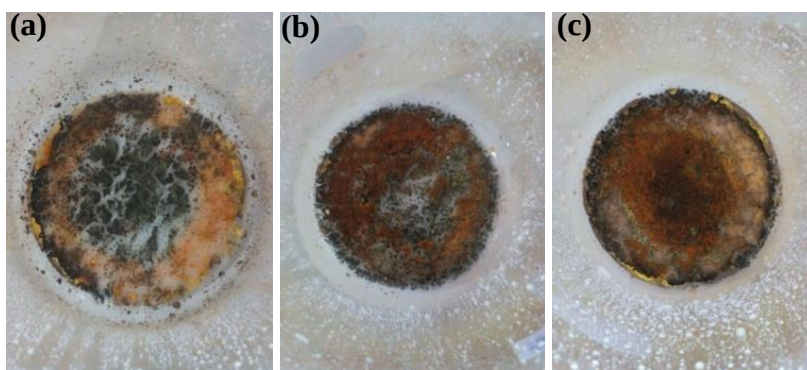
5.1.2 Sintesis Bismut Oksida dengan Metode *Solution Combustion* dengan variasi rasio *Fuel-oxidant*

Bismut oksida disintesis menggunakan metode *solution combustion* dengan variasi rasio *fuel-oxidant* (ϕ) antara lain $\phi > 1$, $\phi = 1$, dan $\phi < 1$. Hal ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh rasio *fuel-oxidant* terhadap sifat produk sintesis. Dalam penelitian ini, asam sitrat berperan sebagai *fuel*, sedangkan bismut nitrat pentahidrat berperan sebagai *oxidant*. *Fuel* adalah substansi yang memiliki ikatan C—H, sedangkan *oxidant* adalah substansi yang membantu proses pembakaran (Alves dkk., 2013).

Rasio *fuel-oxidant* mempengaruhi jumlah gas yang terbentuk. Gas yang terbentuk akan memecah *cluster* dan membentuk pori-pori pada material. *Cluster* bisa hancur jika pada reaksi *combustion* dihasilkan banyak gas, sehingga banyak panas yang dilepaskan, dan akan menghambat pertumbuhan partikel. Semakin besar jumlah *fuel*, maka jumlah gas yang dihasilkan juga akan meningkat, sehingga akan didapatkan ukuran partikel yang semakin kecil (Alves dkk., 2013).

Sintesis bismut oksida diawali dengan melarutkan bismut nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dengan pelarut asam nitrat. Suspensi yang sudah homogen berwarna putih keruh, selanjutnya ditambah polietilen glikol (PEG) dan asam sitrat lalu dilakukan pengadukan dengan kecepatan tinggi (1200 rpm) sehingga membentuk larutan transparan. Menurut Li (2006), fungsi PEG dalam penelitian ini adalah sebagai pencegah terjadinya aglomerasi, PEG mampu memperlambat kecepatan difusi zat terlarut dari inti yang terbentuk ke permukaan kristal, sedangkan proses difusi merupakan penentu laju selama pertumbuhan kristal. Dengan pertumbuhan kristal yang lambat, produk yang dihasilkan akan memiliki morfologi yang lebih homogen dan ukuran partikel yang lebih kecil.

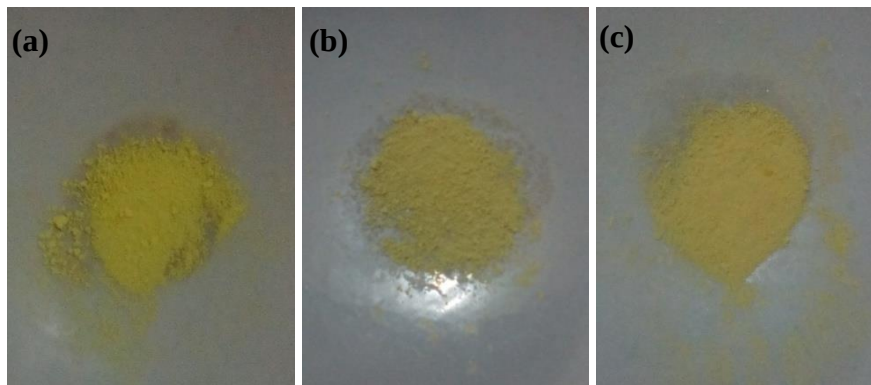
Larutan transparan yang terbentuk dipanaskan pada suhu 300°C selama 8 jam, proses ini menghasilkan gas CO_2 , N_2 , dan H_2O (Dinka dan Mukasyan, 2006). Hasil yang didapatkan setelah pemanasan selama 8 jam dapat dilihat pada gambar 5.11, berwarna kuning kecoklatan dan ada sebagian yang berwarna hitam, warna hitam pada sampel menunjukkan masih adanya karbon dalam sampel yang berasal dari asam sitrat.



Gambar 5.11 Hasil setelah pemanasan selama 8 jam dengan rasio (a) $\phi > 1$; (b) $\phi = 1$; (c) $\phi < 1$

Selama proses pemanasan juga terjadi pembentukan *smoldering flame* yang berwarna merah muda keunguan. Nyala tipe *smoldering* tidak bisa bertahan lama, bahkan terkadang tidak muncul. *Flame* ini terbentuk dari pelepasan panas dari proses pembakaran (Alves dkk., 2013).

Serbuk yang didapatkan dari hasil pemanasan dikalsinasi selama 4 jam pada suhu 700°C . Hasilnya dapat dilihat pada gambar 5.12, ketiga produk yang didapatkan berupa serbuk yang memiliki warna yang sama yaitu berwarna kuning dengan persentase rendemen bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$, $\phi = 1$, dan $\phi < 1$ berturut-turut adalah 66,43 %, 74,26 %, dan 65,71 %.



Gambar 5.12 Serbuk hasil sintesis bismut oksida dengan rasio (a) $\phi > 1$; (b) $\phi = 1$; (c) $\phi < 1$ setelah kalsinasi

Karakterisasi Bismut Oksida

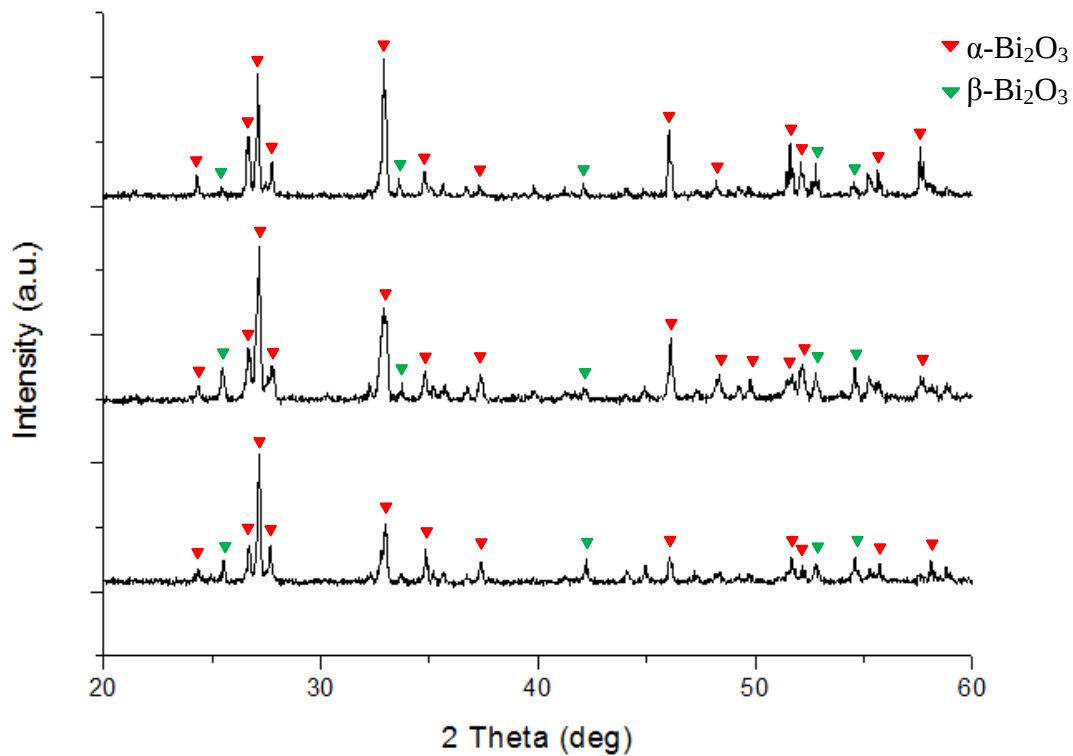
Bismut oksida dikarakterisasi menggunakan instrumen XRD dan SEM. XRD digunakan untuk mengetahui struktur kristal sampel, sedangkan SEM digunakan untuk mengetahui morfologi sampel.

Analisis X-Ray Diffraction (XRD) Bismut Oksida

Puncak pada difraktogram XRD di-*fitting* menggunakan *software* Origin untuk mengetahui nilai 2θ yang lebih akurat, selanjutnya dibandingkan dengan database *joint committee on powder diffraction standards* (JCPDS) untuk mengetahui struktur kristal sampel. Difraktogram XRD bismut oksida dengan variasi rasio *fuel-oxidant* (ϕ) dapat dilihat pada gambar 5.13.

Struktur kristal bismut oksida yang disintesis menggunakan *solution combustion* dengan variasi rasio $\phi > 1$, $\phi = 1$ dan $\phi < 1$, ketiga sampel merupakan campuran dari α - Bi_2O_3 (monoklinik) dan β - Bi_2O_3 (tetragonal). Hal ini menunjukkan bahwa variasi rasio *fuel-oxidant* (ϕ) tidak berpengaruh terhadap perubahan struktur suatu kristal.

Keberadaan α - Bi_2O_3 ditandai dengan adanya puncak pada 2θ sebesar 27,10; 32,92; dan 46,05 untuk bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$, pada 2θ sebesar 27,13; 32,90; dan 46,10 untuk bismut oksida dengan rasio $\phi = 1$, serta pada 2θ sebesar 27,16; 32,93 dan 46,07 untuk bismut oksida dengan rasio $\phi < 1$. Hal ini sesuai dengan database JCPDS dengan nomor 41-1449 untuk α - Bi_2O_3 .

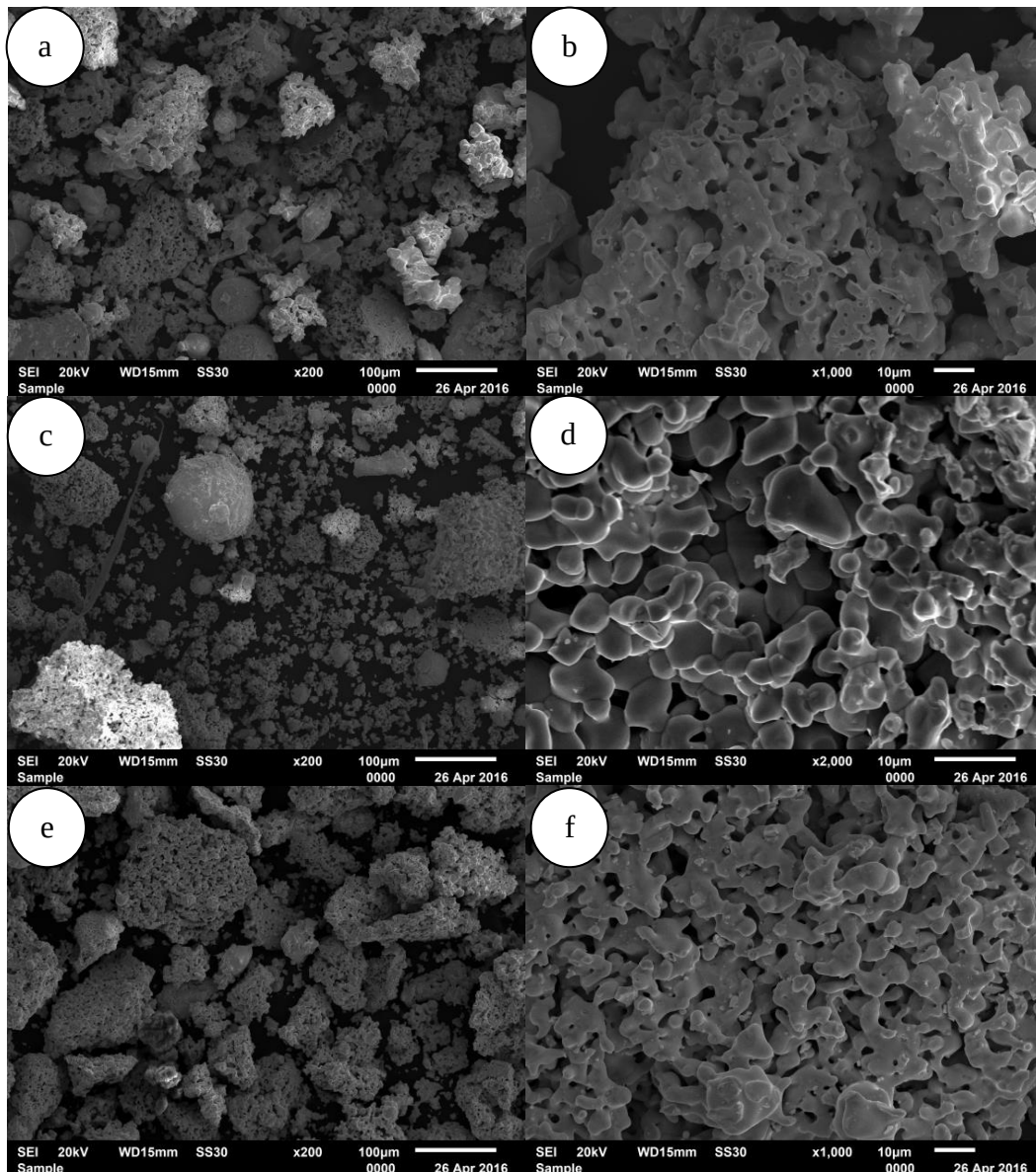


Gambar 5.13 Difraktogram XRD bismut oksida dengan variasi rasio *fuel-oxidant* (ϕ)

Keberadaan β - Bi_2O_3 ditandai dengan adanya puncak pada 2θ sebesar 25,49; 42,11; dan 54,51 untuk bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$, pada 2θ sebesar 25,50; 42,15; dan 54,57 untuk bismut oksida dengan rasio $\phi = 1$, serta pada 2θ sebesar 25,56; 42,21; dan 54,59 untuk bismut oksida dengan rasio $\phi < 1$. Hal ini sesuai dengan database JCPDS dengan nomor 27-0050 untuk β - Bi_2O_3 .

Analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM) Bismut Oksida

Hasil SEM bismut oksida dapat dilihat pada gambar 5.14, hasilnya menunjukkan bahwa ketiga sampel bismut oksida memiliki morfologi yang hampir sama yaitu morfologi permukaan dengan bentuk *irregular shape* seperti terumbu karang dalam bentuk aglomerat. Ukuran material bismut oksida yang disintesis dengan rasio $\phi > 1$, $\phi = 1$, dan $\phi < 1$ berturut-turut adalah 5-8 μm , 6-10 μm , dan 9-14 μm . Semakin besar rasio *fuel-oxidant* (ϕ) maka ukuran material yang dihasilkan juga semakin kecil.



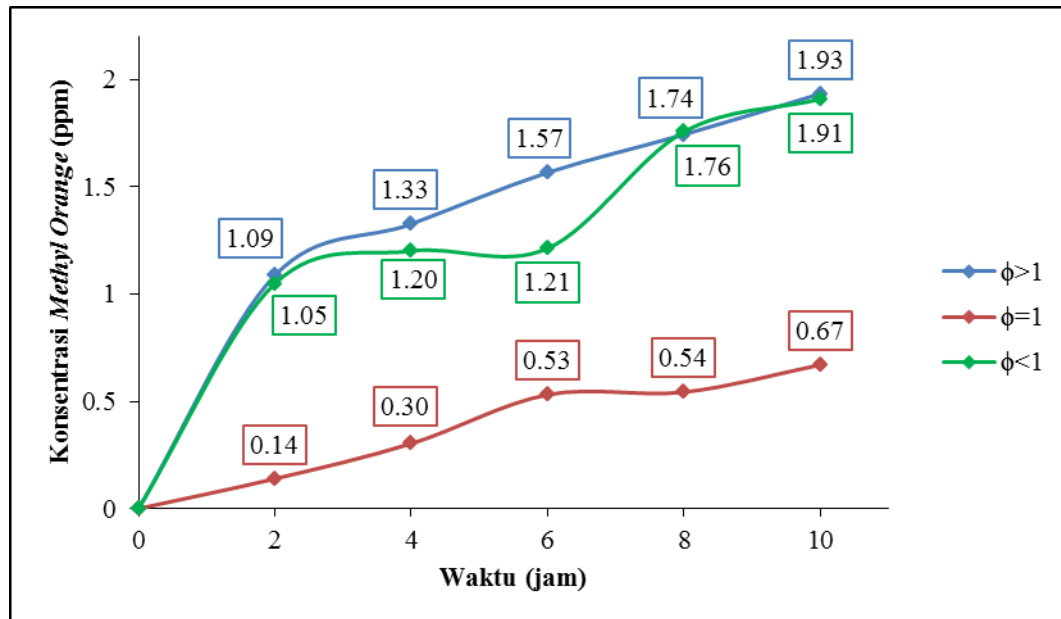
Gambar 5.14 Hasil SEM bismut oksida dengan rasio (a) $\phi > 1$ perbesaran 200x; (b) $\phi > 1$ perbesaran 1000x; (c) $\phi = 1$ perbesaran 200x; (d) $\phi = 1$ perbesaran 2000x; (e) $\phi < 1$ perbesaran 200x; (f) $\phi < 1$ perbesaran 1000x

Aktivitas Fotokatalisis Bismut Oksida

Aktivitas fotokatalisis bismut oksida yang terbentuk kemudian diuji kemampuannya dalam mendegradasi *methyl orange* di bawah sinar ultraviolet dalam rentang waktu 2-10 jam. Absorbansi larutan *methyl orange* hasil fotokatalis diukur menggunakan spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 465 nm.

Bismut oksida memiliki energi *band gap* antara 2 - 3,96 eV (Iyyapushpam dkk., 2013), rentang energi *band gap* tersebut memungkinkan bismut oksida dapat diaplikasikan

sebagai fotokatalis di bawah sinar ultraviolet maupun *visible*. Sinar ultraviolet digunakan sebagai sumber cahaya karena sinar ultraviolet mempunyai energi yang lebih besar dibandingkan dengan cahaya *visible*.



Gambar 5.15 Grafik pengaruh waktu fotokatalisis terhadap konsentrasi *methyl orange* yang telah terdegradasi

Grafik pengaruh waktu fotokatalisis dengan konsentrasi *methyl orange* yang telah terdegradasi dapat dilihat pada gambar 5.15, yang menunjukkan bahwa semakin lama proses fotokatalis maka semakin banyak konsentrasi *methyl orange* yang telah terdegradasi. Dalam rentang waktu fotokatalisis 2-10 jam, proses fotokatalisis selama 10 jam menunjukkan hasil yang tertinggi yaitu bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$, $\phi = 1$, dan $\phi < 1$ mampu mendegradasi *methyl orange* berturut-turut sebesar 1,93 ppm, 0,67 ppm, dan 1,91 ppm.

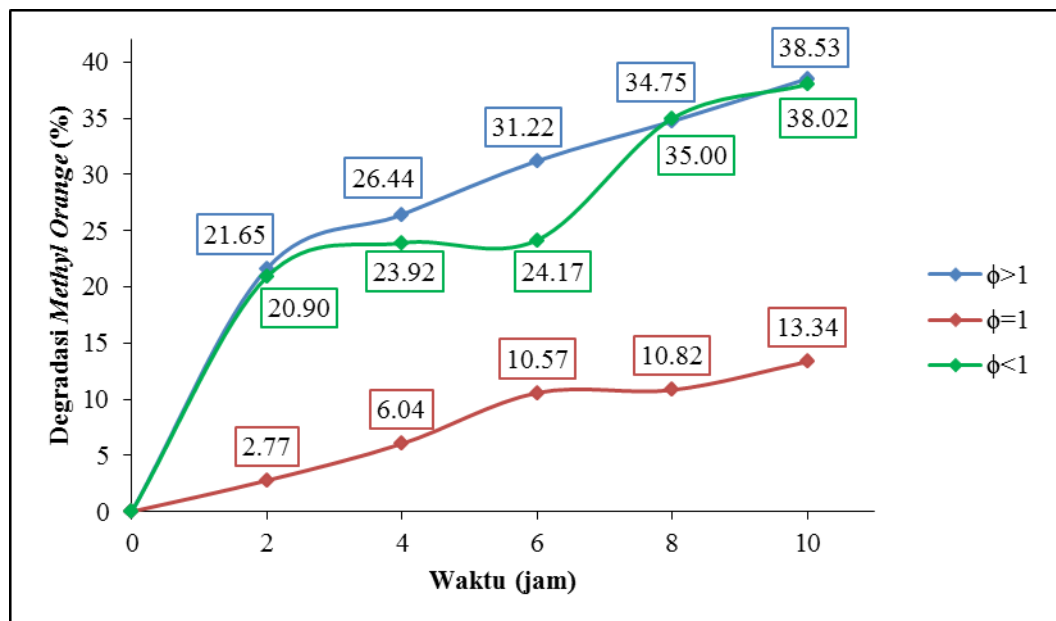
Semakin lama proses fotokatalisis maka semakin banyak *methyl orange* yang telah terdegradasi, sehingga persentase degradasi *methyl orange* akan semakin besar. Menurut Iyyapushpam dkk. (2015), persentase degradasi *methyl orange* setelah proses fotokatalisis dengan variasi waktu dapat dihitung menggunakan persamaan:

$$\text{persentase degradasi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \% \quad (5)$$

dengan C_0 = konsentrasi awal *methyl orange* (ppm), sedangkan C_t = konsentrasi *methyl orange* (ppm) pada waktu t .

Persentase degradasi *methyl orange* dapat dilihat pada gambar IV.6, yang menunjukkan bahwa selama 10 jam proses fotokatalis, bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$, $\phi = 1$,

dan $\phi < 1$ mampu mendegradasi *methyl orange* berturut-turut sebesar 38,53 %, 13,34 %, dan 38,02 %.



Gambar 5.16 Grafik pengaruh waktu fotokatalisis terhadap persentase degradasi *methyl orange*

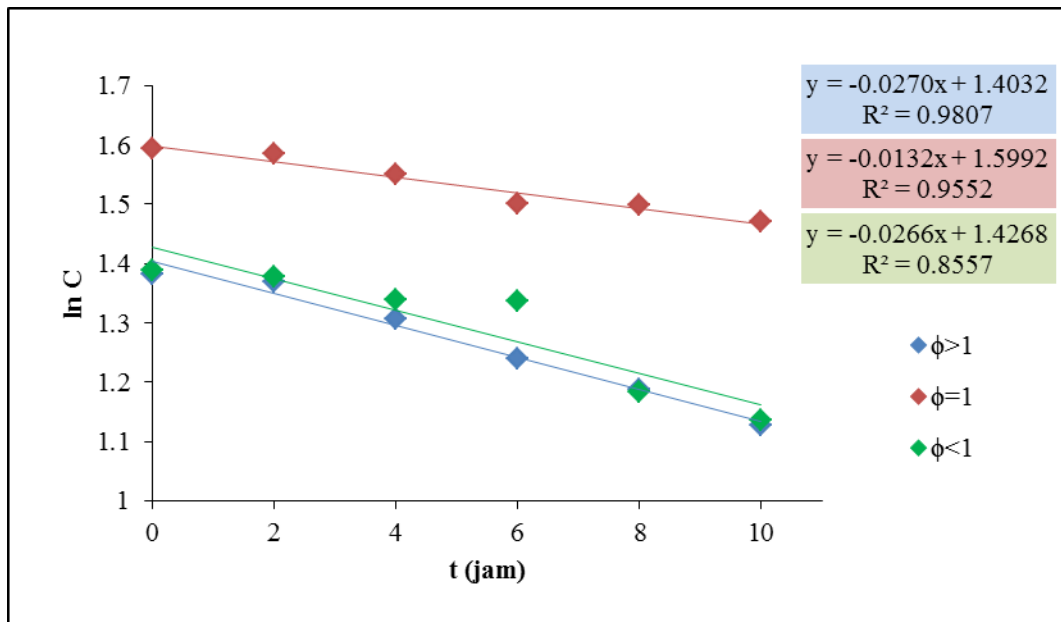
Bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$ memiliki aktivitas fotokatalisis terbaik dalam proses degradasi *methyl orange* karena dengan meningkatkan rasio *fuel-oxidant* (ϕ) menyebabkan ukuran partikel produk menjadi lebih kecil (Alves dkk., 2013). Hal ini didukung dengan hasil SEM yang menunjukkan bahwa bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$ memiliki ukuran material yang paling kecil.

Jika suatu material memiliki ukuran partikel yang kecil maka material tersebut memiliki luas permukaan yang besar. Acers (2010) menyatakan bahwa sampel yang berbentuk serbuk dengan luas permukaan yang besar akan meningkatkan aktivitas fotokatalisis.

Wang dkk. (2014) menyatakan bahwa aktivitas degradasi zat warna umumnya mengikuti kinetika reaksi orde 1, yang dinyatakan dengan:

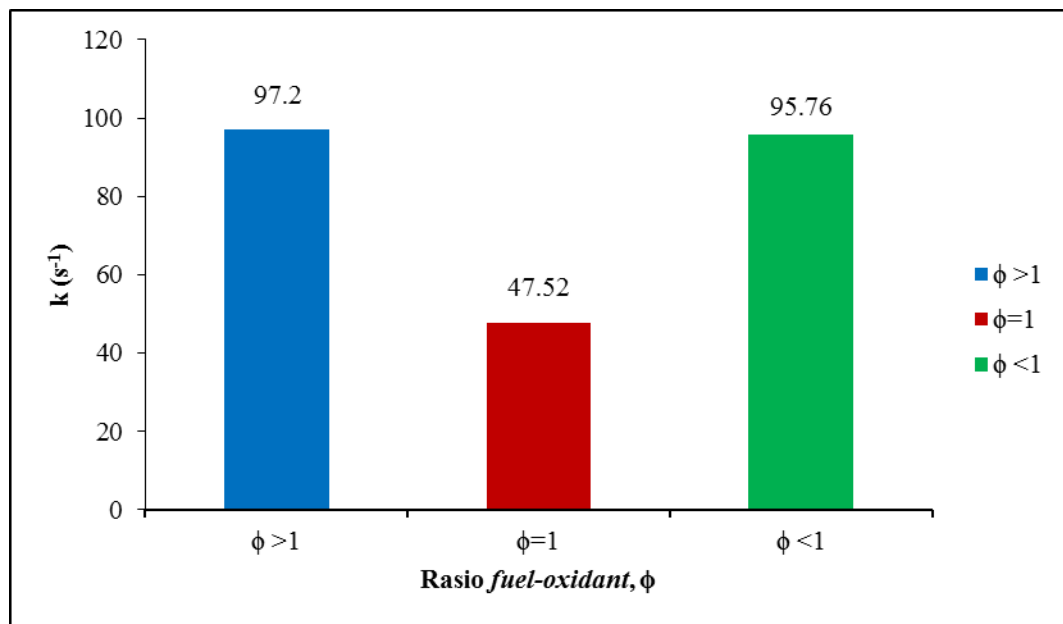
$$\ln C_t = \ln C_0 - kt \quad (14)$$

dengan k = konstanta laju reaksi pada orde 1 (s^{-1}), C_0 = konsentrasi awal larutan *methyl orange* (ppm), dan C_t = konsentrasi larutan *methyl orange* (ppm) pada waktu t .



Gambar 5.17 Grafik reaksi orde 1 pada degradasi *methyl orange*

Grafik reaksi orde 1 pada degradasi *methyl orange* dapat dilihat pada gambar 5.17. Nilai *slope* dari persamaan garis yang didapatkan pada grafik tersebut menunjukkan nilai konstanta laju reaksi degradasi *methyl orange*. Nilai konstanta laju reaksi degradasi *methyl orange* dapat dilihat pada gambar 5.18, yang menunjukkan bahwa konstanta laju reaksi degradasi zat warna *methyl orange* oleh katalis bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$, $\phi = 1$ dan $\phi < 1$ berturut-turut adalah $97,20 \text{ s}^{-1}$, $47,52 \text{ s}^{-1}$, dan $95,76 \text{ s}^{-1}$. Bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$ memiliki konstanta laju reaksi degradasi *methyl orange* yang paling besar, hal ini sesuai karena bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$ memiliki aktivitas degradasi *methyl orange* tertinggi.



Gambar 5.18 Konstanta laju reaksi degradasi *methyl orange* oleh katalis bismut oksida dengan variasi rasio *fuel-oxidant* (ϕ)

5.2. Luaran yang Dicapai

1. Sebagai *invited speaker* (Lampiran 1) dalam seminar Internasional *13th Joint Conference on Chemistry* yang merupakan konferensi Internasional yang diselenggarakan secara konsorsium oleh Universitas-Universitas di Jawa Tengah yang meliputi UNDIP, UNNES, UKSW, UNS dan UNSOED, pada tanggal 7th-8th September 2018, di Hotel Santika Premiere, Semarang, Indonesia. (<https://jcc.undip.ac.id/>)
2. Satu makalah (Lampiran 4) dengan judul “*Effect of urea, citric acid and glycine on the physicochemical properties and photocatalytic activity of bismuth oxide synthesized using solution combustion method*” telah disubmit di jurnal Internasional bereputasi *Langmuir* (IP:3.8, Q1), namun setelah melalui review, artikel direject dan akan disubmit kembali di *Material Research Bulletin* dengan IF 2.8, Q2.
3. Satu makalah dengan judul “*Studying impact of citric acid-bismuth nitrate pentahydrate ratio on photocatalytic activity of bismuth oxide synthesized using solution combustion method*” lain (Lampiran 2 dan 5) telah dipresentasikan dalam bentuk poster (Lampiran 3) pada konferensi Internasional *13th Joint Conference on Chemistry* pada tanggal 7th-8th September 2018, di Hotel Santika Premiere, Semarang, Indonesia. Makalah telah disubmit di *open access* Jurnal Internasional *Open Chemistry* dengan IF 1.027 dan kategori Q3.
4. Buku ajar dengan judul “Dinamika Reaksi” (Draft)

BAB 6 RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA

1. Uji aktivitas bismut oksida yang telah disintesis dengan variasi fuel dalam pendegradasian methyl orange di bawah radiasi sinar *visible* (*visible light*)
2. Sintesis bismut oksida dengan rasio fuel-oxidant (ϕ) yang berbeda yaitu >1 , $=1$ dan <1 serta menguji aktivitas fotokatalitiknya dengan zat warna organik seperti MO. Tipe fuel yang digunakan adalah asam sitrat, urea dan glisin sedangkan rasio fuel-oxidantnya.
5. Submit paper dengan judul “*Effect of urea, citric acid and glycine on the physicochemical properties and photocatalytic activity of bismuth oxide synthesized using solution combustion method*” di *Material Research Bulletin* dengan IF 2.8, Q2.
6. Penyelesaian buku ajar dengan judul “Dinamika Reaksi” sampai mendapatkan no. ISBN.

BAB 7 KESIMPULAN DAN SARAN

7.1 Kesimpulan

1. Bismut oksida telah berhasil disintesis menggunakan metode *solution combustion* baik yang menggunakan *fuel* urea, glisin, maupun asam sitrat. Hasil FTIR ketiga sampel tersebut menunjukkan Bi_2O_3 telah terbentuk. Hasil XRD menunjukkan Bi_2O_3 dengan *fuel* urea dan glisin merupakan campuran fase Bi_2O_3 dan Bi_2O_3 , sedangkan Bi_2O_3 dengan *fuel* asam sitrat hanya terdiri dari fase Bi_2O_3 . Hasil SEM menunjukkan morfologi ketiga sampel berbentuk seperti terumbu karang, serta ukuran partikel untuk Bi_2O_3 dengan *fuel* urea paling kecil diikuti oleh glisin lalu asam sitrat. Hasil DRS-UV menunjukkan Bi_2O_3 dengan *fuel* urea, glisin, dan asam sitrat berturut-turut memiliki energi band-gap sebesar 2.13 eV, 2.25 eV, dan 2.74 eV. Uji aktivitas ketiga sampel Bi_2O_3 menunjukkan sampel Bi_2O_3 dengan *fuel* urea memiliki persentase degradasi tertinggi diikuti oleh glisin lalu asam sitrat.
2. Struktur kristal bismut oksida dengan variasi rasio $\phi > 1$, $\phi = 1$ dan $\phi < 1$ merupakan campuran $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoklinik) dan $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal), dengan memiliki morfologi yang hampir sama yaitu *irregular shape* seperti terumbu karang dalam bentuk aglomerat dengan ukuran material bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$, $\phi = 1$, dan $\phi < 1$ berturut-turut adalah 5-8 μm , 6-10 μm , dan 9-14 μm . Aktivitas fotokatalisis menunjukkan bahwa selama 10 jam, bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$, $\phi = 1$, dan $\phi < 1$ mampu mendegradasi *methyl orange* berturut-turut sebesar 38,53 %, 13,34 %, dan 38,02 %, dengan konstanta laju reaksi berturut-turut adalah 97,20 s^{-1} , 47,52 s^{-1} , dan 95,76 s^{-1} . Bismut oksida dengan rasio $\phi > 1$ memiliki aktivitas fotokatalisis tertinggi.

7.2 Saran

1. Dapat digunakan *fuel* yang berbeda untuk melihat pengaruhnya terhadap karakteristik bismuth oksida.
2. Sumber cahaya untuk uji aktivitas fotokatalisis bismut oksida diganti dengan cahaya *visible*.
3. Perlu dilakukan pengujian aktivitas katalitik kembali terhadap bismut oksida yang telah digunakan untuk mengetahui tingkat remediasinya
4. Perlu dilakukan pengujian COD terhadap sampel zat warna yang telah didegradasi

Luaran spesifik yang ditargetkan pada pelaksanaan penelitian ini adalah:

1. Bismut oksida sebagai material fotokatalis yang mampu bekerja dalam wilayah sinar tampak.
2. Informasi mengenai pengaruh kondisi *treatment* dalam pembuatan bismuth oksida sebagai *visible-light photocatalyst* terhadap *performance* fotokatalisisnya dalam mendegradasi limbah senyawa organik yang digunakan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Meng, Z., et al., *One-step fabrication of Ce-N-codoped TiO₂ nanoparticle and its enhanced visible light photocatalytic performance and mechanism*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(6): p. 4102-4107.
2. Faycal Atitar, M., et al., *Mesoporous TiO₂ nanocrystals as efficient photocatalysts: Impact of calcination temperature and phase transformation on photocatalytic performance*. Chemical Engineering Journal, 2015. **264**: p. 417-424.
3. Sun, Y., et al., *Design and controllable synthesis of α - γ -Bi₂O₃ homojunction with synergetic effect on photocatalytic activity*. Chemical Engineering Journal, 2012. **211-212**: p. 161-167.
4. Yao, W.F., et al., *Sillenites materials as novel photocatalysts for methyl orange decomposition*. Chemical Physics Letters, 2003. **377**(5-6): p. 501-506.
5. Widiyandari, H., et al., *CuO/WO₃ and Pt/WO₃ nanocatalysts for efficient pollutant degradation using visible light irradiation*. Chemical Engineering Journal, 2012. **180**: p. 323-329.
6. Yuan, S.Q., et al., *Unusual blueshifting of optical band gap of CdS nanocrystals through a chemical bath deposition method*. Advances in OptoElectronics, 2015. **2015**.
7. Leontie, L., et al., *Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films*. Surface Science, 2002. **507-510**: p. 480-485.
8. Milena, C., *Physical-Chemical Properties of Bismut And Bismut Oxides: Synthesis, Characterization And Applications*. Dyna, 2012. **176**: p. 139-148.
9. Gönen, Y.E., I. Ermiş, and M. Ari, *Electrical properties of triple-doped bismuth oxide electrolyte for solid oxide fuel cells*. Phase Transitions, 2016. **89**(11): p. 1129-1136.
10. Gou, X., et al., *Room-temperature solution synthesis of Bi₂O₃ nanowires for gas sensing application*. Nanotechnology, 2009. **20**(49).
11. Zuo, W., et al., *Bismuth oxide: A versatile high-capacity electrode material for rechargeable aqueous metal-ion batteries*. Energy and Environmental Science, 2016. **9**(9): p. 2881-2891.
12. Yilmaz, S., et al., *Electrical conductivity of the ionic conductor tetragonal (Bi₂O₃)_{1-x}(Eu₂O₃)_x*. Cerâmica, 2011. **57**: p. 185-192.
13. Yan, Y., et al., *Template-free fabrication of α - And β -Bi₂O₃ hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **605**: p. 102-108.
14. Lu, Y., et al., *Induced Aqueous Synthesis of Metastable β -Bi₂O₃ Microcrystals for Visible-Light Photocatalyst Study*. Crystal Growth & Design, 2015. **15**(3): p. 1031-1042.
15. Iyyapushpam, S., S.T. Nishanthi, and D. Pathinettam Padiyan, *Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by gamma Bi₂O₃ and its kinetics*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **601**: p. 85-87.
16. Hernandez-Delgadillo, R., et al., *Bismuth oxide aqueous colloidal nanoparticles inhibit Candida albicans growth and biofilm formation*. Int J Nanomedicine, 2013. **8**: p. 1645-1652.
17. Astuti, Y., et al., *Studying Impact of Different Precipitating Agents on Crystal Structure, Morphology and Photocatalytic Activity of Bismuth Oxide*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, 2017.
18. Wu, C., et al., *Hydrothermal synthesis and characterization of Bi₂O₃ nanowires*. Materials Letters, 2011. **65**(7): p. 1134-1136.

19. Anilkumar, M., R. Pasricha, and V. Ravi, *Synthesis of bismuth oxide nanoparticles by citrate gel method*. *Ceramics International*, 2005. **31**(6): p. 889-891.
20. Cheng, L. and Y. Kang, *Synthesis and characterization of Bi₂O₃/NaBiO₃ composite visible light-driven photocatalyst*. *Materials Letters*, 2013. **97**: p. 125-128.
21. La, J., et al., *Synthesis of bismuth oxide nanoparticles by solution combustion method*. *Particulate Science and Technology*, 2013. **31**(3): p. 287-290.
22. Pugazhenthiran, N., et al., *Effective degradation of acid orange 10 by catalytic ozonation in the presence of Au-Bi₂O₃ nanoparticles*. *Chemical Engineering Journal*, 2011. **168**(3): p. 1227-1233.
23. Zhou, L., et al., *Bi₂O₃ Hierarchical Nanostructures: Controllable Synthesis, Growth Mechanism, and their Application in Photocatalysis*. *Chemistry – A European Journal*, 2009. **15**(7): p. 1776-1782.
24. Iyyapushpam, S., S.T. Nishanthi, and D.P. Padiyan. *Degradation of methyl orange using bismuth oxide*. in *Advanced Nanomaterials and Emerging Engineering Technologies (ICANMEET), 2013 International Conference on*. 2013.
25. Wen, W. and J.M. Wu, *Nanomaterials via solution combustion synthesis: A step nearer to controllability*. *RSC Advances*, 2014. **4**(101): p. 58090-58100.
26. Jiang, H.q., et al., *Fabrication and photoactivities of spherical-shaped BiVO₄ photocatalysts through solution combustion synthesis method*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008. **28**(15): p. 2955-2962.
27. Jung, C.H., S. Jalota, and S.B. Bhaduri, *Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere*. *Materials Letters*, 2005. **59**(19-20): p. 2426-2432.
28. Prakash, A.S., et al., *Solution-combustion synthesized nanocrystalline Li₄Ti₅O₁₂ as high-rate performance li-ion battery anode*. *Chemistry of Materials*, 2010. **22**(9): p. 2857-2863.
29. Wen, W., J.M. Wu, and J.P. Tu, *A novel solution combustion synthesis of cobalt oxide nanoparticles as negative-electrode materials for lithium ion batteries*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. **513**: p. 592-596.
30. Astuti, Y., et al., *Synthesis of α -Bismuth oxide using solution combustion method and its photocatalytic properties*. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2016. **107**.
31. Purwanto, A., et al., *Role of particle size for platinum-loaded tungsten oxide nanoparticles during dye photodegradation under solar-simulated irradiation*. *Catalysis Communications*, 2011. **12**(6): p. 525-529.
32. Li, Y., F. Yang, and Y. Yu, *Enhanced photocatalytic activity of α -Bi₂O₃ with high electron-hole mobility by codoping approach: A first-principles study*. *Applied Surface Science*, 2015. **358**: p. 449-456.
33. Medina, J., et al., *Sputtered bismuth oxide thin films as a potential photocatalytic material*. *Catalysis Today*, 2016. **266**: p. 144-152.
34. Mallahi, M., et al., *Synthesis and characterization of bismuth oxide nanoparticles via sol-gel method*. *AJER*, 2014. **3**: p. 162-165.
35. Liu, X., et al., *Visible light photocatalytic degradation of dyes by bismuth oxide-reduced graphene oxide composites prepared via microwave-assisted method*. *Journal of colloid and interface science*, 2013. **408**: p. 145-150.
36. Astuti, Y., et al. *Synthesis of α -Bismuth oxide using solution combustion method and its photocatalytic properties*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016.
37. Alves, A., P. Bergmann, and F. Berutti, *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*. 2013, Springer Science & Business Media: London.

38. Jadhav, L., et al. *Solution Combustion Synthesis: Role of Oxidant to Fuel Ratio on Powder Properties*. in *Materials Science Forum*. 2013. Trans Tech Publ.
39. Raveendra, R.S., P.A. Prashanth, and B.M. Nagabhushana, *Study on the effect of fuels on phase formation and morphology of combustion derived α -Al₂O₃ and NiO nanomaterials*. *Advanced Materials Letters*, 2016. **7**(3): p. 216-220.
40. Miranda, E.A.C., J.F.M. Carvajal, and O.J.R. Baena, *Effect of the Fuels Glycine, Urea and Citric Acid on Synthesis of the Ceramic Pigment ZnCr₂O₄ by Solution Combustion*. *Materials Research*, 2015. **18**(5): p. 1038-1043.
41. Rasouli, S., F. Oshani, and S. Hashemi, *Effect of various fuels on structure and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ prepared by microwave-assisted combustion method*. *Prog. Color Colorants Coat*, 2011. **4**: p. 85-94.
42. Iyyapushpam, S., S. Nishanthi, and D.P. Padiyan, *Photocatalytic degradation of methyl orange using α -Bi₂O₃ prepared without surfactant*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. **563**: p. 104-107.
43. Iyyapushpam, S., S. Nishanthi, and D.P. Padiyan, *Synthesis of β -Bi₂O₃ towards the application of photocatalytic degradation of methyl orange and its instability*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015. **81**: p. 74-78.
44. Iyyapushpam, S., S. Nishanthi, and D.P. Padiyan, *Synthesis of room temperature bismuth oxide and its photocatalytic activity*. *Materials Letters*, 2012. **86**: p. 25-27.
45. Li, H., et al., *Enhanced visible light photocatalytic activity of bismuth oxybromide lamellas with decreasing lamella thicknesses*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(23): p. 8926-8932.
46. Li, W., *Facile synthesis of monodisperse Bi₂O₃ nanoparticles*. *Materials chemistry and physics*, 2006. **99**(1): p. 174-180.
47. Eastaugh, N., *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. 2008, Oxfordshire: Routledge.
48. Richerson, D., D.W. Richerson, and W. Edward Lee, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. 3 ed. 2005, Florida: CRC Press.
49. Byrne, A. and D.R. Hilbert, *Readings on Color: The Science of Color*. 1997, Cambridge: MIT Press.
50. Branquinho, R., et al., *Solution Combustion Synthesis: Applications in Oxide Electronics*. 2016.
51. Varma, A., et al., *Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials*. *Chem Rev*, 2016. **116**(23): p. 14493-14586.
52. Bandyopadhyay, S. and A. Dutta, *Thermal, optical and dielectric properties of phase stabilized δ - Dy-Bi₂O₃ ionic conductors*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017. **102**: p. 12-20.
53. Labib, S., *Preparation, characterization and photocatalytic properties of doped and undoped Bi₂O₃*. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2017. **21**(6): p. 664-672.
54. Piasek, Z. and T. Urbanski, *The Infra-red Absorption Spectrum and Structure of Urea*. *Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences*, 1962. **10**(3): p. 113-120.
55. Sastrohamidjojo, H., *Dasar - Dasar Spektroskopi*. 2001, Yogyakarta: Liberty.
56. Astuti, Y., et al., *Synthesis of α -Bismuth oxide using solution combustion method and its photocatalytic properties*. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2016. **107**: p. 012006.
57. Jalalah, M., et al., *Comparative study on photocatalytic performances of crystalline α - and β -Bi₂O₃ nanoparticles under visible light*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015. **30**: p. 183-189.

58. Li, C.-H., et al., *Standard molar enthalpy of formation of [(C₁₂H₈N₂)₂Bi(O₂NO)₃] and its biological activity on Schizosaccharomyces pombe*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017. **128**(3): p. 1743-1751.
59. Aspiala, M., D. Sukhomlinov, and P. Taskinen, *Standard thermodynamic properties of Bi₂O₃ by a solid-oxide electrolyte EMF technique*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014. **75**: p. 8-12.
60. Fazli, M., et al., *Fuel Effects on Properties of Alumina Nanoparticles Synthesized by Combustion Technique*. Ind. Eng. Chem. Res. , 2016. **54**: p. 406-410.
61. Toniolo, J., et al., *Synthesis by the solution combustion process and magnetic properties of iron oxide (Fe₃O₄ and α -Fe₂O₃) particles*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(13): p. 4785-4791.
62. Kurniawan, C., T.B. Waluyo, and P. Sebayang, *Analisis Ukuran Partikel Menggunakan Free Software ImageJ*. Prosiding Seminar Nasional Fisika 2011 2011.
63. Dhamayanti, Y., K. Wijaya, and I. Tahir, *Fotodegradasi Zat Warna Methyl Orange Menggunakan Fe₂O₃-Montmorillonit dan Sinar Ultraviolet*. Prosiding Seminar Nasional DIES ke 50 FMIPA UGM, 2005: p. 22-29.
64. Patil, S.P., et al., *Synthesis of novel Bi₂O₃ –montmorillonite nanocomposite with enhanced photocatalytic performance in dye degradation*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. **3**(4): p. 2597-2603.
65. Ebraheem, S. and A. El-Saied, *Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO₂ by Using Diffuse Reflectance Technique*. Materials Sciences and Applications, 2013. **04**(05): p. 324-329.
66. Hassanien, A.S. and A.A. Akl, *Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd₅₀S_{50-x}Sex thin films*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **648**: p. 280-290.
67. Iyyapushpam, S., S.T. Nishanthi, and D. Pathinettam Padiyan, *Photocatalytic degradation of methyl orange using α -Bi₂O₃ prepared without surfactant*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **563**: p. 104-107.
68. Acers, *Progress in Nanotechnology, Applications*. 2010, New Jersey: Wiley.

LAMPIRAN-LAMPIRAN

Lampiran 1 Sertifikat sebagai *invited speaker*







STUDYING IMPACT OF CITRIC ACID-BISMUTH NITRATE PENTAHYDRATE RATIO ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF BISMUTH OXIDE SYNTHESIZED USING SOLUTION COMBUSTION METHOD

Yayuk Astuti^{1*}, Amilia Fauziyah¹, Hendri Widiyandari², Didik Setyo Widodo¹

¹Chemistry Department, Faculty of Science and Mathematics, Diponegoro University, Indonesia

²Physics Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sebelas Maret University, Indonesia

*Corresponding author : yayuk.astuti@live.undip.ac.id

ABSTRACT

Bismuth oxide can be synthesized by solution combustion method. One of parameters that must be considered on the synthesis using this method is fuel-oxidant ratio (ϕ) since it influences the physicochemical properties such as morphology, the particle size and crystal structure of the resulting products which further affect on their photocatalytic activity. This research used citric acid as fuel and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as oxidant. This study aims to investigate the impact of citric acid-bismuth nitrate pentahydrate (fuel-oxidant) ratio on the physicochemical properties and photocatalytic activity of the resulting products on methyl orange degradation. The results showed that all the resulting products contained the mixture of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclinic) dan $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal) with irregular shape coral reef-like and in agglomerate form. In addition, the fuel-oxidant ratio does influence the particle size of the products in which the particle size of the products synthesized with a ratio of $\phi > 1$, $\phi = 1$, and $\phi < 1$ are about 5-8 μm , 6-10 μm , dan 9-14 μm , consecutively. Result of photocatalytic activity shows product synthesized with a ratio of $\phi > 1$ has the highest photocatalytic activity.

ACKNOWLEDGEMENT

This research is financially supported by the Ministry of Research, Technology and Higher Education, Republic of Indonesia through "Hibah Kompetensi" scheme with the grant no. 125/SP2H/PTNBN/DRPM/2018.

INTRODUCTION

Bismuth oxide (Bi_2O_3) is a metal oxide with a pale yellow solid [1], which has melting point of 825 °C [2]. Due to its potential properties, bismuth oxide is used in various applications such as solid oxide fuel cell, gas sensor [3], and degradation of dye molecules through photocatalysis [4]. Bismuth oxide can be synthesized by several methods, for example precipitation [5], solution combustion [6], hydrothermal [7], and sol gel methods [8]. In this study, bismuth oxide was synthesized using solution combustion method. The fuel-oxidant (ϕ) ratio can affect the morphology, crystal structure, and particle size of the resulting products. The fuel-oxidant (ϕ) ratio determine the amount of gas formed. In this study, the synthesis of bismuth oxide was carried out using the solution combustion method with a variety of fuel-oxidant (ϕ) ratios, namely $\phi > 1$, $\phi = 1$, and $\phi < 1$ in order to determine the effect of the fuel-oxidant ratio on the physicochemical properties and the photocatalytic activity of the resulting products. The oxidant and fuel used were bismuth nitrate pentahydrate citric acid, respectively.

METHODS AND MATERIALS

1. Synthesis of bismuth oxide using solution combustion method

The synthesized bismuth oxide with fuel-oxidant ratio $\phi > 1$ started with adding of 2.9106 gram $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 10 mL of HNO_3 0.04 M. The mixture was stirred until homogeneous with speed of 1000 rpm. The mixture was then added 0.04 gram of PEG and 1.471 gram of citric acid and stirred in 1200 rpm for 5 minutes until the transparent solution was formed. The clear transparent solution formed was then heated at 300 °C for 8 hours. The formed product was calcined at 700 °C for 4 hours. A yellow powder was obtained after calcination and used for further characterization and photocatalytic activity test. This procedure was also performed on the synthesis of bismuth oxide with variations in the fuel-oxidant ratio $\phi = 1$ and $\phi < 1$ by changing the amount of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ which was added. The results were then characterized using XRD, FTIR, and SEM.

2. Photocatalytic Activity on Methyl Orange Degradation

Photocatalytic activity test of the products was conducted in a reactor photocatalyst, using methyl orange 5 ppm. It was undertaken without and with light irradiation. For the photocatalytic activity test without light irradiation, 0.1 gram of product was added into 50 mL of methyl orange. Then, the mixture was stirred in medium speed (667 rpm) for 2 hours. While for photocatalytic activity test under ultraviolet (UV) light the procedure was the same however the samples were under UV irradiation in different times that were 2, 4, 6, 8, and 10 hours.

RESULTS

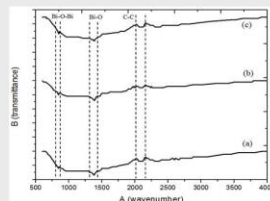


Figure 1 FT-IR spectra of products synthesized by citric acid-bismuth oxide ratio of (a) $\phi=1$; (b) $\phi<1$; (c) $\phi>1$

Figure 1 shows the FT-IR spectra of all the products synthesized in different fuel-oxidant ratio. The intense band at 2250-2100 cm^{-1} region is attributed to the vibration mode of the alkyne. The presence of vibration mode C-C attributed to alkyne is probably because of incomplete reaction of citric acid as fuel yet the intensity of this vibration mode is low. Furthermore, the peak at 844 cm^{-1} is due to Bi-O stretching vibration. The intense band at 1200 - 1700 cm^{-1} possibly arises due to stretching vibrations of the NO_3 ion, which may come from bismuth nitrate $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. All the products show no significant difference on FTIR spectra.

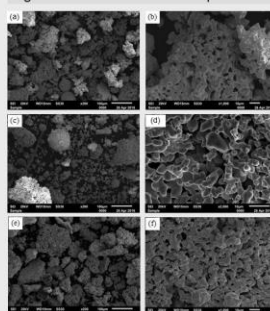


Figure 2 SEM images of products synthesized with citric acid-bismuth nitrate pentahydrate of (a) $\phi>1$, (c) $\phi=1$, (e) $\phi<1$ with the magnification of 200x; and of (b) $\phi>1$, (f) $\phi<1$ (d) $\phi=1$ with magnification of 1000x.

Figure 2 shows the SEM images of the products. It can be seen that all samples have similar morphology, that is irregular shapes, coral reefs-like and in agglomerate forms, with the size of 5-8 μm , 6-10 μm , and 9-14 μm for products synthesized with $\phi>1$, $\phi=1$, and $\phi<1$ consecutively. The bigger the fuel-oxidant ratio (ϕ), the smaller the particle size.

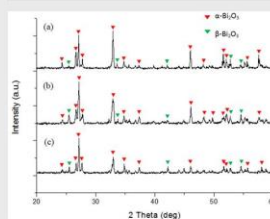


Figure 3 Diffraction patterns of products synthesized with fuel-oxidant ratio of (a) $\phi>1$, (b) $\phi=1$, (c) $\phi<1$

DISCUSSION

Figure 3 shows the presence of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ is indicated by a peak at 2 θ of 27.10, 32.92, and 46.05 for product with ratio of $\phi > 1$; at 2 θ of 27.13, 32.90, and 46.10 for product with ratio of $\phi = 1$, and at 2 θ of 27.16, 32.93, and 46.07 for product with ratio of $\phi < 1$. The presence of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ is marked with a peak condition at 2 θ of 25.49, 42.11, and 54.51 for product with a ratio of $\phi > 1$; at 2 θ of 25.50, 42.15, and 54.57 for product with ratio of $\phi = 1$, and at 2 θ of 25.56, 42.21, and 54.59 for product with ratio of $\phi < 1$. The crystal structures of the products synthesized using solution combustion method with a variation ratio of $\phi > 1$, $\phi = 1$ and $\phi < 1$ are a mixture of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclinic) and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal).

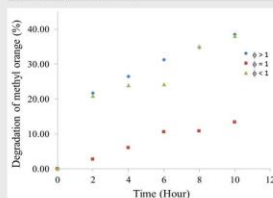


Figure 4 The degradation percentage of methyl orange by all the products

Figure 4 shows the percentage of degradation of methyl orange after photocatalysis using the three samples. It shows that during the 10 hours of the photocatalysis, products synthesized with a ratio of $\phi > 1$, $\phi = 1$, and $\phi < 1$ degraded methyl orange for 38.53%, 13.34% and 38.02% consecutively. Products with a ratio of $\phi > 1$ has the best photocatalytic activity in the degradation process of methyl orange because the high fuel-oxidant ratio (ϕ) generated the smaller particle size of product.

CONCLUSIONS

Photocatalytic activity of product bismuth oxide with a ratio of $\phi > 1$ showed the highest activity on the degradation of methyl orange under light irradiation. Meanwhile, the crystal structures of the products synthesized with a variation ratio of $\phi > 1$, $\phi = 1$ and $\phi < 1$ are a mixture of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclinic) and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal) suggesting that the variation of citric acid-bismuth nitrate pentahydrate (fuel-oxidant) ratio (ϕ) has no effect on the crystal structure of the products. However, this fuel-oxidant ratio does influence the particle size of the products.

REFERENCES

- [1] Mallahi, M., et al., AJER, 2014, 3, 162-165.
- [2] Yilmaz, S., et al., Cerâmica, 2011, 57, 185-192.
- [3] Febrianto, E.Y. and Indayansih, N., Jurnal Fisika Himpunan Fisika Indonesia, 2009, 9(1), 12-19.
- [4] Astuti, Y., et al., Adv. Sci. Lett. 2017, 23(2017), 6521-6523.
- [5] Astuti, Y., et al., IOP Conference Series: Mater. Sci. Engineer., 2016, 107(1), 012006.
- [6] La, J., et al., Particulate science and technology, 2013, 31(3), 287-290.
- [7] Wu, C., et al., Mater. Lett., 2011, 65(7), 1134-1136.
- [8] Anilkumar, M., et al., Ceram. Int., 2005, 31(6), 889-891.

Lampiran 4 Makalah 1 yang telah disubmit di *Langmuir*

This document is confidential and is proprietary to the American Chemical Society and its authors. Do not copy or disclose without written permission. If you have received this item in error, notify the sender and delete all copies.

**EFFECT OF UREA, CITRIC ACID, AND GLYCINE ON THE
PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND PHOTOCATALYTIC
ACTIVITY OF BISMUTH OXIDE SYNTHESIZED USING THE
SOLUTION COMBUSTION METHOD**

Journal:	<i>Langmuir</i>
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Astuti, Yayuk; Diponegoro University, Faculty of Sciences and Mathematics, Chemistry Amri, Darul; Diponegoro University, Faculty of Sciences and Mathematics, Chemistry Widodo, Didik; Diponegoro University, Faculty of Sciences and Mathematics, Chemistry Widiyandari, Hendri; University of Sebelas Maret, Physics Balgis, Ratna; Hiroshima University, Chemical Engineering Ogi, Takashi; Hiroshima University, Chemical Engineering

SCHOLARONE™
Manuscripts

Open Chemistry
STUDYING IMPACT OF CITRIC ACID-BISMUTH NITRATE PENTAHYDRATE RATIO
ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF BISMUTH OXIDE SYNTHESIZED USING
SOLUTION COMBUSTION METHOD
 --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Full Title:	STUDYING IMPACT OF CITRIC ACID-BISMUTH NITRATE PENTAHYDRATE RATIO ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF BISMUTH OXIDE SYNTHESIZED USING SOLUTION COMBUSTION METHOD
Article Type:	Research Article
Keywords:	Bismuth Oxide; Solution Combustion; Fuel Oxidant; Photocatalyst; photocatalytic activity
Corresponding Author:	yayuk astuti Diponegoro University INDONESIA
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	Diponegoro University
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	yayuk astuti
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	yayuk astuti Amilia Fauziyah Hendri Widiyandari, Ph.D Didik Setyo Widodo
Order of Authors Secondary Information:	
Abstract:	Bismuth oxide can be synthesized by solution combustion method. One of parameters that must be considered on the synthesis using this method is fuel-oxidant ratio (ϕ) since it influences the physicochemical properties such as morphology, the particle size and crystal structure of the resulting products which further affect on their photocatalytic activity. This research used citric acid as fuel and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as oxidant. This study aims to investigate the impact of citric acid-bismuth nitrate pentahydrate (fuel-oxidant) ratio on the physicochemical properties and photocatalytic activity of the resulting products on methyl orange degradation. The results showed that all the resulting products contained the mixture of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclinic) dan $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal) with irregular shape coral reef-like and in agglomerate form. In addition, the fuel-oxidant ratio does influence the particle size of the products in which the particle size of the products synthesized with a ratio of $\phi > 1$, $\phi = 1$, and $\phi < 1$ are about 5-8 μm , 6-10 μm , dan 9-14 μm , consecutively. Result of photocatalytic activity shows product synthesized with a ratio of $\phi > 1$ has the highest photocatalytic activity.

Effect of Fuels on the Physicochemical Properties and Photocatalytic Activity of Bismuth Oxide, Synthesized using Solution Combustion Method

Yayuk Astuti^{1*}, Darul Amri¹, Didik S. Widodo¹, Hendri Widiyandari², Ratna Balgis³, Takashi Ogi³

¹Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jl. Prof. Soedharto, S. H., Tembalang, Semarang, Central Java 50275, Indonesia

²Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Sebelas Maret, Jl. Ir Sutami No.36A, Jebres, Surakarta, Central Java, 57126, Indonesia

³Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima University, Japan, 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, 739-8527, Japan

Abstract. The potential of bismuth oxide (Bi_2O_3) as a photocatalyst, due to its a wide band gap (2.3–3.3 eV), was successfully synthesized using the solution combustion method with several fuels: urea, glycine, and citric acid. The synthesis was started by dissolving bismuth nitrate pentahydrate in nitric acid and then adding the fuel. The solution formed was heated for 8 h at 300°C. After heating, calcination was carried out for 4 h at 700°C. The resulting three products were in a yellow powder form. Fourier Transform InfraRed (FTIR) spectra of the samples confirmed that Bi_2O_3 had formed, as indicated by the functional groups of Bi-O-Bi observed at approximately 830–850 cm^{-1} and Bi-O at 1380 cm^{-1} . X-ray diffractograms indicated that Bi_2O_3 synthesized using urea and glycine fuels was present in the mixed phases of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ at 2θ of 27.7, 33.3, 27.2 and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ at 2θ of 30.5, 41.8, 45.5, based on the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) database 41-1449 and 27-0050, respectively. However, Bi_2O_3 produced by citric acid fuel comprised only $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Furthermore, different fuels produced different crystallite product sizes; urea generated the smallest crystallite, followed by glycine and citric acid. Additionally, the photocatalytic activity on the degradation of methyl orange of Bi_2O_3 synthesized using urea fuel exhibited better photocatalytic activity than the other products, with degradation rate constants of $4.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $2.33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for bismuth oxide synthesized by urea, glycine, and citric acid, respectively.

Keywords: Bismuth oxide (Bi_2O_3); Photocatalytic activity; Photocatalyst; Solution combustion

1. Introduction

Bismuth oxide (Bi_2O_3) is a semiconductor that has attracted considerable attention because it exhibits good optical and electrical properties, such as a wide band gap of 2.3–3.3 eV (Hashimoto et al., 2016), high refractive index ($n_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 2.9$), high dielectric permittivity ($\epsilon_r = 190$), and good photoconductivity (Bedoya Hincapie et al., 2012). These properties have led to the use of Bi_2O_3 for the development of gas sensors, anti-reflection coatings, photo-voltaic cells, fuel cells, and optoelectronic devices (Jalalah et al., 2015). In addition, among the active photocatalysts such as titanium dioxide (TiO_2)

*Corresponding author's email: yayuk.astuti@live.undip.ac.id, Tel.: +62-21-7560922; fax: +62-21-7560926
doi: [10.14716/ijtech.v11i1.3342](https://doi.org/10.14716/ijtech.v11i1.3342)

(Rahman et al., 2018) and ZnO (Winatapura et al., 2016), Bi₂O₃ has been demonstrated to be a valuable alternative photocatalyst due to its direct band gap energy.

It has been observed that the chemical and electrical properties of Bi₂O₃ depend on the synthesis procedure (Gotić et al., 2007). Therefore, careful selection of a synthesis method is necessary. Various techniques have been introduced to synthesize Bi₂O₃, including sol-gel (Mallahi et al., 2014), precipitation (Astuti et al., 2017), hydrothermal treatment (Liu et al., 2011), chemical deposition (Cheng and Kang, 2015), and solution combustion (La et al., 2013, Astuti et al., 2019). Most of these methods require high temperatures, long reaction times, or a particular instrument, which are inefficient from the point of view of energy consumption, production cost, and time.

Contrary to other methods, the solution combustion method offers a time-, energy-, and cost-efficient process and a simple experimental setup (Li et al., 2015). This method is based on an exothermic redox reaction between the fuel and oxidant, which generally provides the energy for the metal oxides' formation (Lackner, 2010). Another benefit of this method is the exothermicity of the self-sustaining chemical reaction that drives the reaction because of the presence of the oxidant and fuel (Li et al., 2015).

The effect of various fuels on the solution combustion method has been studied in the synthesis of metal oxides, such as aluminum oxide (Al₂O₃), nickel (II) oxide NiO (Raveendra et al., 2016), and TiO₂ (Rasouli et al., 2011). These studies reported that the fuels affected the products' physicochemical properties; including morphology, crystallite size, crystalline phase, and crystal system. Urea, glycine, and citric acid are the most commonly reported fuels because of their high exothermicity and ability to coordinate with nitrates (Li et al., 2015). Synthesis of Al₂O₃ using glycine resulted in amorphous phase particles, while the use of urea generated crystalline Al₂O₃. However, in the case of TiO₂ and NiO synthesis, the use of either urea or glycine produced crystalline phase particles, and only TiO₂ synthesis using citric acid required further calcination. Regarding morphology, the use of glycine produced particles with higher porosity compared to urea and citric acid, which occurs because of the fuels' molecular structures. Urea, glycine, and citric acid contain amino (–NH₂) groups, amino and carboxyl (–COOH) groups, and hydroxyl (–OH) and carboxyl (–COOH) groups, respectively. The order of reactivities of the functional groups from highest to lowest is amino, hydroxyl, and carboxyl, respectively (Li et al., 2015). Even though the importance of fuel type on metal oxide synthesis has been demonstrated, the effect of fuel reactivity on the synthesis of Bi₂O₃ using the solution combustion method has never been reported. Therefore, this research aims to investigate the effect of fuels on the physicochemical properties and photocatalytic activity of Bi₂O₃ synthesized using the solution combustion method.

In this study, the effects of the reactivities of urea, glycine, and citric acid, as fuels, on the physicochemical properties of Bi₂O₃ were investigated. The fuels' influence on the structural characteristics of Bi₂O₃ was also evaluated, and the photocatalytic activity of the synthesized Bi₂O₃ was measured using dye degradation.

2. Methods

2.1. Materials

Bismuth nitrate pentahydrate (Merck, Darmstadt, Germany) was the oxidant. Other chemicals used, including nitric acid, polyethylene glycol (PEG) 6000, glycine, urea, citric acid monohydrate, methyl orange, and Aquadest, were analytical grade and sourced from Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany.

2.2. Synthesis of Bi_2O_3 using the Solution Combustion Method

Bi_2O_3 particles were synthesized using a modified method proposed by [La et al. \(2013\)](#). Thus, 2.91 g of bismuth nitrate pentahydrate was dissolved into 10 ml of 0.04 M nitric acid. Then, 0.04 g of PEG 6000 and citric acid as fuel were simultaneously added. The solution was then heated for 8 h at 300°C. The product obtained was calcined for 4 h in a furnace (Eurotherm 2116; Eurotherm, Germany) at 700°C. The same procedure was applied to the other fuels, urea and glycine, using the same molar ratio as the citric acid. The mass of each added fuel was 1.20, 1.50, and 4.20 g for urea, glycine, and citric acid, respectively.

2.3. Characterization

The Bi_2O_3 particles' morphology was observed using 20 kV field-emission scanning electron microscopy (S-5000; Hitachi High-Technologies Corp., Tokyo, Japan). The crystal structures of the Bi_2O_3 particles were determined using X-ray diffraction (XRD) with a $\text{CuK}\alpha$ radiation source, 30 mA electric current, 30 kV voltage, and a 2θ range of 10°–90° (D2 PHASER; Bruker Corp., Billerica, MA, USA). Chemical bonding on the surface of the Bi_2O_3 particles was determined by Fourier Transform InfraRed (FTIR) in the range of 500–4,500 cm^{-1} (Shimadzu IRAffinity-1; Shimadzu, Japan). The band gaps were determined using Diffuse Reflectance Ultraviolet-Visible Spectroscopy (DRS-UV) analysis (UV 1700 Pharma Spec; Shimadzu, Japan).

2.4. Photocatalytic activity

Photocatalytic activity test was performed by adding 0.1 g of Bi_2O_3 to 50 mL of 5-ppm methyl-orange solution. The solution was then inserted into a photocatalysis reactor and stirred with a magnetic stirrer for time variations of 2, 4, 6, 8, and 10 h under ultraviolet-A (UV-A) light irradiation. The dye solution had also been treated without UVA light irradiation for 2 h to identify the adsorption effect. The methyl-orange degradation was measured using a UV-Vis spectrophotometer with a wavelength of 462 nm. Furthermore, the percentage of methyl-orange degradation after the photocatalytic process was determined by the Equation 1:

$$\text{degradation percentage} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \% \quad (1)$$

with C_0 is the initial concentration of methyl orange (ppm), and C_t is the final concentration of methyl orange (ppm) at t time.

3. Results and Discussion

Generally, for the solution combustion method, the precursor comprises a mixture of metal nitrates, as the metal source and oxidizing agent and fuel, as the reducing agent. Metal nitrates are preferred due to the efficient oxidizing power of NO_3^- groups ([Bhaduri et al., 1996](#)). In this study, bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) was used as the main precursor, and the fuel was varied: urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), and citric acid monohydrate ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). The yield of Bi_2O_3 particles prepared by urea, glycine, and citric acid were 84.88%, 75.81%, and 83.52%, respectively.

The products of the solution combustion reactions before calcination are depicted in Figure 1. The colors of the obtained powders were yellowish-white, grayish-green with a slight yellow hue, and partially black with yellow for samples synthesized using urea (Figure 1a), glycine (Figure 1b), and citric acid (Figure 1c), respectively. The yellow color of all the products indicated the presence of Bi_2O_3 . The black color in the products synthesized with either citric acid or glycine indicated the presence of carbon, as both these fuels have higher carbon content than urea.

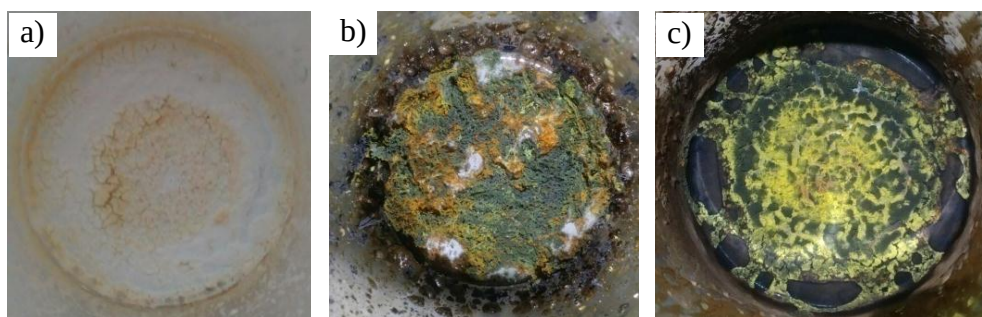


Figure 1 Products synthesized using different fuels: (a) urea; (b) glycine; and (c) citric acid, before calcination

To confirm the formation of Bi_2O_3 particles, improve the crystallinity, and decompose the carbon content, calcination was carried out at 700°C for 4 h. The color of all the particles prepared using the three fuels changed to yellow after the calcination process, as depicted in Figure 2. The yellow color indicated the complete formation of Bi_2O_3 and the removal of carbon.



Figure 2 Bi_2O_3 synthesized using a) urea, b) glycine, and c) citric acid after calcination

To further verify the formation of Bi_2O_3 and the decomposition of the fuel into gases, FTIR analysis was conducted. Figure 3 depicts the FTIR spectra of the particles synthesized using urea, glycine, and citric acid.

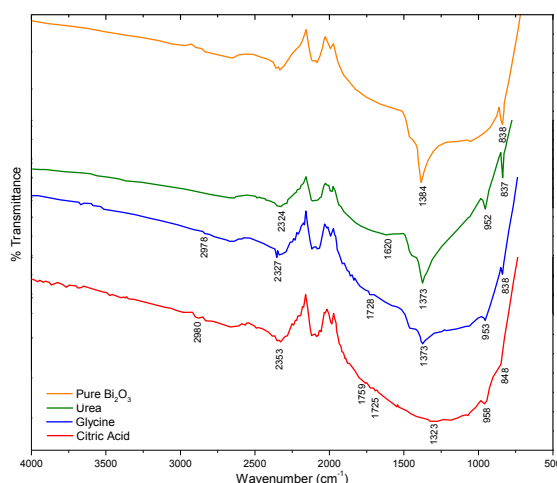


Figure 3 FTIR spectra of pure Bi_2O_3 and Bi_2O_3 particles synthesized using urea, glycine, and citric acid

The spectra depicted the presence of peaks at 837, 838, and 848 cm^{-1} , which were attributed to Bi-O-Bi. Vibration modes were also observed at 1373 and 1323 cm^{-1} ,

corresponding to Bi-O stretching (Bandyopadhyay and Dutta, 2017). These results indicated that Bi_2O_3 had been successfully formed. This was supported by the FTIR spectrum of pure Bi_2O_3 , which showed peaks at 838 and 1.384 cm^{-1} . Interestingly, the vibration mode at $\sim 2.300\text{ cm}^{-1}$ was assigned to asymmetric stretching of CO_2 adsorbed on the surface (Labib, 2015) and observed in all products. The presence of CO_2 may have been the result of the solutions' combustion. As previously mentioned, CO_2 molecules are released during the formation of metal oxide powders in the solution combustion reaction. These molecules may have been trapped in the Bi_2O_3 or come into contact with its surface.

The FTIR spectrum of the Bi_2O_3 synthesized using urea exhibited a peak at 1.620 cm^{-1} , which indicated the existence of amine (N-H) bending, derived from the urea (Piasek and Urbanski, 1962). Bi_2O_3 synthesized using glycine exhibited a peak at 1.728 cm^{-1} , which was attributed to C=O and C=N groups (Dukali et al., 2014). The FTIR spectrum of Bi_2O_3 synthesized using citric acid exhibited vibrational modes at 1.725 and 1.759 cm^{-1} , which were assigned to C=O groups and also at 2.880 and 2.978 cm^{-1} , which were attributed to methylene (C-H) stretching. These functional groups were derived from the citric acid. The intensity of these peaks was very low, which indicated that most of the fuel had been decomposed.

3.1. Structural Analysis

Figure 4 depicts an XRD diffractogram of the Bi_2O_3 particles, synthesized with the various fuels, after calcination. The Bi_2O_3 particles synthesized using the urea and glycine fuels were a mixture of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclinic) and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal) phases. The Bi_2O_3 particles synthesized using the citric acid fuel were $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclinic) in phase. The presence of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ was characterized by the highest three peaks for Bi_2O_3 at 2θ for the particles prepared with urea (27.7, 33.3, 27.2), glycine (27.8, 33.4, 27.3), and citric acid (27.892, 33.544, 27.412). The presence of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ was characterized by peaks for Bi_2O_3 at 2θ of 30.478, 41.768, 45.420 and 30.565, 41.854, 45.505 for particles prepared using urea and glycine, respectively. The peaks corresponding to $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ were assigned using the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) database 41-1449 and 27-0050 files, respectively.

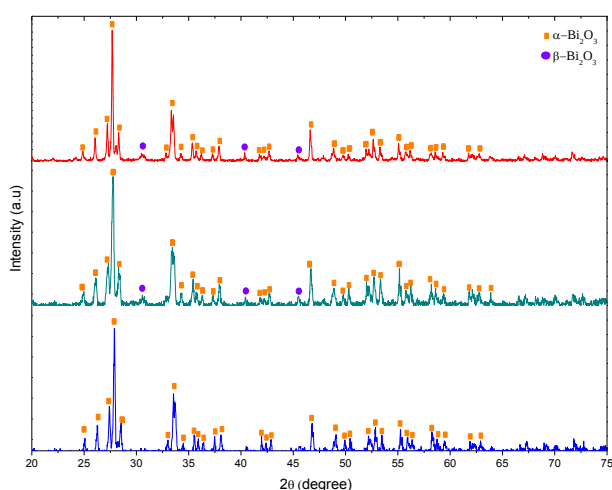


Figure 4 XRD diffractograms of Bi_2O_3 particles synthesized using: (a) urea; (b) glycine; and (c) citric acid after calcination

The $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase was dominant in all products, as depicted in Figure 4. The Bi_2O_3 particles tended to return to the $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase during the cooling process because this phase is more stable than the other Bi_2O_3 polymorphs at room temperature (La et al., 2013). However, minor amounts of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase might be formed in Bi_2O_3 particles synthesized

using urea and glycine, as they are reactive fuels and release a large amount of energy during the combustion reaction. Calcination at 700°C also promotes the formation of β - Bi_2O_3 phase (La et al., 2013) and, as reported by Jalalah et al. (2015), the β - Bi_2O_3 phase is formed at approximately 650°C.

Figure 5 depicts the morphology of Bi_2O_3 prepared using various fuels. Before calcination, Bi_2O_3 prepared with urea and citric acid formed dense particles with thin, flake-like and bulky, thick, flake-like structures, as depicted in Figures 5a and 5c, respectively. Conversely, the addition of glycine resulted in a porous material, formed by the agglomerated nanoparticles, as depicted in Figure 5b. Urea was expected to generate bulky, thick Bi_2O_3 particles because it contains the highest number of amine groups, which promote an exothermic reaction when in contact with nitrate. This reaction provided the high energy required for the Bi_2O_3 formation. The different results obtained herein may have been due to the products' different fuel to oxidant ratios. Generally, in addition to fuel type, the ratio of fuel to oxidant (Φ) and the pre- and post-treatment temperatures will also affect the particles' morphologies. Even though the molar ratios of the precursors were the same, the molar ratios of the fuels to the oxidants were different. This occurred because of the differences in the reducing and oxidizing valence ratio ($\frac{RV}{OV}$) (Li et al., 2015). The ratios of fuel to oxidant for urea, glycine, and citric acid were 1.3, 2.0, and 4.0, respectively. According to the theory of chemical propellants, maximum energy will be released when the reaction is in the stoichiometric state ($\Phi = 1$), while a fuel-rich condition ($\Phi > 1$) results in incomplete combustion. To achieve complete combustion, a supply of oxygen is required (Li et al., 2015). In this study, the combustion reaction was carried out in an open chamber at 300°C, so the molecular oxygen in the atmosphere may have contributed to the combustion process. Subsequently, the combustion reaction in citric acid, used as the fuel, led to greater crystal growth and bigger crystallites compared to the other fuels.

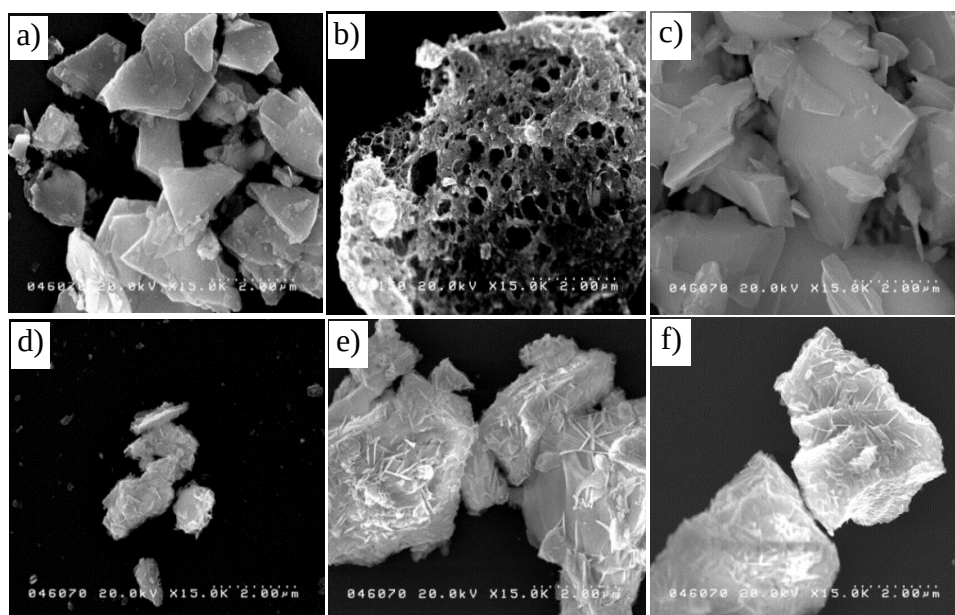


Figure 5 Scanning electron microscopy (SEM) images of Bi_2O_3 before (a, b, c) and after calcination (d, e, f) prepared with urea, glycine, and citric acid, respectively

Figures 5d, 5e, 5f show that the calcination step led to crystal growth and the formation of rod-like Bi_2O_3 particles, prepared using urea, as depicted in Figure S1. However, the crystal growth on the Bi_2O_3 prepared using glycine was long asterisk-shaped, as depicted in Figures 5e and S2c. Here, the main particles retained a porous structure. Figures 5f and S3 show that the Bi_2O_3 particles prepared with citric acid exhibited crystal growth in the

form of rods and the main particles tended to sinter. The rod-like structures may have resulted from the growth of tetragonal crystal structures. The XRD diffractograms, depicted in Figure 4, confirmed the formation of this crystal structure even at low intensities.

3.2. Photocatalytic Activity

The photocatalytic activity of the prepared Bi_2O_3 particles was evaluated using methyl orange as the dye organic material. Figure 6 shows that the photocatalytic activity of the Bi_2O_3 particles synthesized using citric acid was lower than that of the particles prepared using glycine and urea. These results were supported by the diffuse reflectance spectroscopy-ultraviolet (DRS-UV) analysis, depicted in Figure 7, where particles prepared with citric acid had higher band gap energy (2.75 eV) than those prepared with glycine (2.3 eV) and urea (2.55 eV). The larger the material's band gap, the more difficult it is for the electrons to excite from the valence band to the conduction band, thereby decreasing the photocatalytic performance. A band gap of 2.75 eV is in accordance with the band gap energy of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Iyyapushpam et al., 2013). Additionally, the energy band gaps of 2.55 and 2.30 eV were in agreement with the band gap energy of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Ali, 2014). Both Bi_2O_3 polymorphs exhibited higher photocatalytic activity than other Bi_2O_3 polymorphs (Zhou et al., 2011). In addition to the value of the band gap energy, the lowest photocatalytic activity of Bi_2O_3 particles, prepared by citric acid, may have been due to the dominant content of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, as depicted in the XRD diffractogram result illustrated in Figure 4c. It has been reported that the combination of $\alpha\text{-}$ and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phases significantly improves the photocatalytic degradation of a methyl-orange solution compared to one phase alone (Hou et al., 2013).

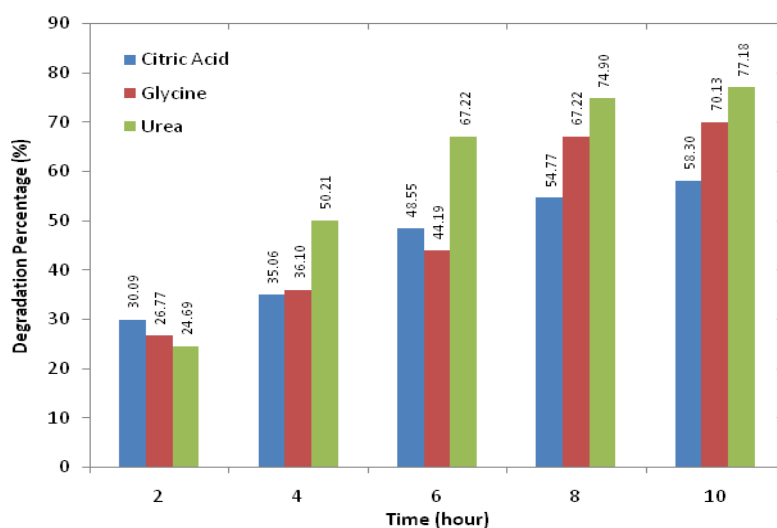


Figure 6 Percentage of methyl-orange degradation after photocatalysis with Bi_2O_3 synthesized using different fuels

The degradation kinetics of methyl orange by Bi_2O_3 particles, prepared using the various fuels, was also studied.

Generally, the dye's degradation by photocatalyst activity followed first-order kinetics, as expressed by the Equation 2:

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt \quad (2)$$

where, C_0 is the initial concentration of the methyl-orange solution (ppm), C_t is the concentration of the methyl orange solution (ppm) at time t , and k is the constant of the degradation rate at first order (s^{-1}).

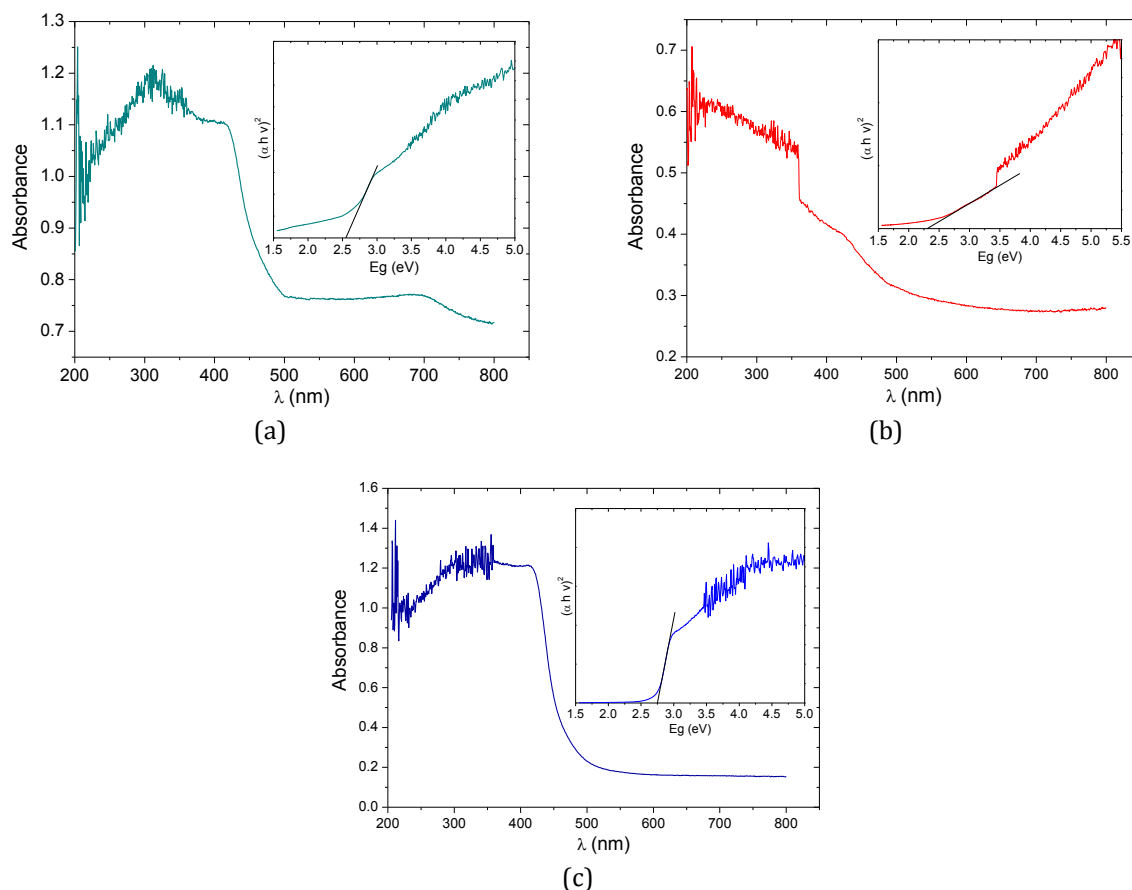


Figure 7 DRS-UV spectra of Bi_2O_3 synthesized using: (a) urea; (b) glycine; and (c) citric acid

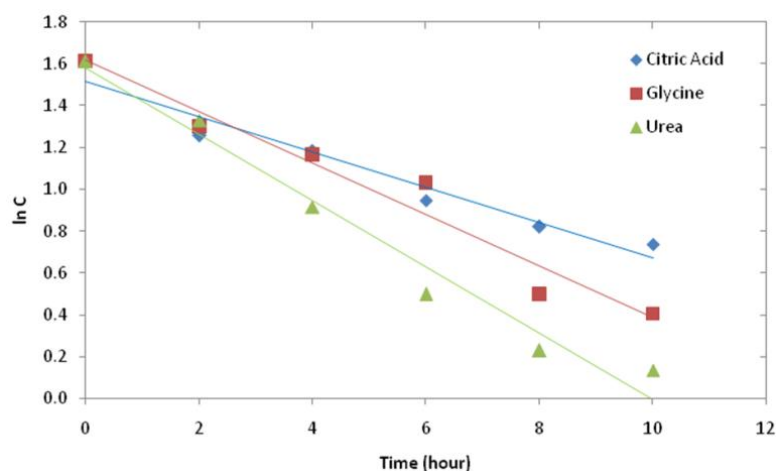


Figure 8 First-order reaction of methyl-orange degradation by Bi_2O_3 , synthesized using different fuels

Figure 8 depicts the degradation of the methyl orange following a first-order reaction. The methyl-orange degradation rate constants of Bi_2O_3 synthesized using urea, glycine, and citric acid were $4.38 \times 10^{-5} s^{-1}$, $3.38 \times 10^{-5} s^{-1}$, and $2.33 \times 10^{-5} s^{-1}$, respectively. Thus, it was concluded that Bi_2O_3 synthesized using urea provided the highest methyl-orange degradation kinetic. It was confirmed that the physicochemical properties of Bi_2O_3

synthesized using different fuels highly affected the photocatalytic activity. Particles prepared with urea had the lowest band gap and therefore, became the most active catalysts.

4. Conclusions

Bi_2O_3 particles were successfully synthesized using the solution combustion method with various fuels: urea, glycine, and citric acid. The successful synthesis was confirmed by the particles' yellow color and the presence of a Bi-O-Bi vibration mode at $837\text{--}848\text{ cm}^{-1}$ by FTIR analysis. The different fuels affected the morphology and physical properties of the synthesized particles. $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclinic), identified at 2θ 27.2, 27.7 and 33.3, was observed to be the major phase in all the prepared particles; however, samples synthesized using urea and glycine exhibited a minor presence of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal), observed at 2θ 30.5, 41.8, 45.5. Different morphological structures of Bi_2O_3 particles were found, including thin-flake, porous, and bulky flake-like structures, which were observed in the particles prepared using urea, glycine, and citric acid, respectively. The effect of the fuels was also indicated by the particles' band gap energies, namely 2.55 eV, 2.3 eV, and 2.75 eV for those prepared with urea, glycine, and citric acid, respectively. Furthermore, the highest photocatalytic activity for the degradation of methyl orange was exhibited by Bi_2O_3 particles synthesized using urea, followed by glycine and citric acid, with degradation rate constants of $4.38 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$, $3.38 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$, and $2.33 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$, respectively.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the Ministry of Research, Technology and Higher Education, Republic of Indonesia, for its financial support through a *Penelitian Hibah Kompetensi (HiKom)* grant, 2018, with the grant no. 101-71/UN7.P4.3/PP/2018. Moreover, Yayuk Astuti would like to thank Diponegoro University for financial support during the Postdoctoral/Sabbatical Program, 2017, with the grant no. 990/UN7.P/HK/2017, and the Thermal Fluid Lab, Chemical Engineering, Hiroshima University for the use of its SEM instrument facility.

References

- Ali, R.S., 2014. Structural and Optical Properties of Nanostructured Bismuth Oxide. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, Volume 34, pp. 64–72
- Astuti, Y., Arnelli, A., Pardoyo, P., Fauziyah, A., Nurhayati, S., Wulansari, A.D., Andianingrum, R., Widiyandari, H., Bhaduri, G.A., 2017. Studying Impact of Different Precipitating Agents on Crystal Structure, Morphology and Photocatalytic Activity of Bismuth Oxide. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, Volume 12(3), pp. 478–484
- Astuti, Y., Fauziyah, A., Widiyandari, H., Widodo, D., 2019. Studying Impact of Citric Acid-Bismuth Nitrate Pentahydrate Ratio on Photocatalytic Activity of Bismuth Oxide Prepared by Solution Combustion Method. *Rasayan Journal of Chemistry*, Volume 12(4), pp. 2210–2217
- Bandyopadhyay, S., Dutta, A., 2017. Thermal, Optical and Dielectric Properties of Phase Stabilized $\delta\text{-Dy-Bi}_2\text{O}_3$ Ionic Conductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 102, pp. 12–20
- Bedoya Hincapie, C.M., Pinzon Cardenas, M.J., Orjuela, A., Edgar, J., Restrepo Parra, E., Olaya Florez, J.J., 2012. Physical-Chemical Properties of Bismuth and Bismuth Oxides: Synthesis, Characterization and Applications. *Dyna*, Volume 79(176), pp. 139–148

- Bhaduri, S., Zhou, E., Bhaduri, S., 1996. Auto Ignition Processing of Nanocrystalline α - Al_2O_3 . *Nanostructured Materials*, Volume 7(5), pp. 487–496
- Cheng, L., Kang, Y., 2015. $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ Composite Photocatalyst with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Catalysis Communications*, Volume 72, pp. 16–19
- Dukali, R.M., Radović, I.M., Stojanović, D.B., Šević, D.D., Radojević, V.J., Jocić, D.M., Aleksić, R.R., 2014. Electrospinning of Laser Dye Rhodamine B-doped Poly (Methyl Methacrylate) Nanofibers. *Journal of the Serbian Chemical Society*, Volume 79(7), pp. 867–880
- Gotić, M., Popović, S., Musić, S. 2007. Influence of Synthesis Procedure on the Morphology of Bismuth Oxide Particles. *Materials Letters*, Volume 61(3), pp. 709–714
- Hashimoto, T., Ohta, H., Nasu, H., Ishihara, A., 2016. Preparation and Photocatalytic Activity of Porous Bi_2O_3 Polymorphisms. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 41(18), pp. 7388–7392
- Hou, J., Yang, C., Wang, Z., Zhou, W., Jiao, S., Zhu, H., 2013. In Situ Synthesis of α - β Phase Heterojunction on Bi_2O_3 Nanowires with Exceptional Visible-light Photocatalytic Performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 142-143, pp. 504–511
- Iyyapushpam, S., Nishanthi, S., Padiyan, D.P., 2013. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange using α - Bi_2O_3 Prepared without Surfactant. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 563, pp. 104–107
- Jalalah, M., Faisal, M., Bouzid, H., Park, J.-G., Al-Sayari, S., Ismail, A.A. 2015a. Comparative Study on Photocatalytic Performances of Crystalline α - and β - Bi_2O_3 Nanoparticles under Visible Light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 30, pp. 183–189
- La, J., Huang, Y., Luo, G., Lai, J., Liu, C., Chu, G., 2013. Synthesis of Bismuth Oxide Nanoparticles by Solution Combustion Method. *Particulate Science and Technology*, Volume 31(3), pp. 287–290
- Labib, S., 2015. Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of Doped and Undoped Bi_2O_3 . *Journal of Saudi Chemical Society*, Volume 21(6), pp. 664–672
- Lackner, M., 2010. *Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials*. Austria: Bentham Science Publishers
- Li, F.-T., Ran, J., Jaroniec, M., Qiao, S.Z., 2015. Solution Combustion Synthesis of Metal Oxide Nanomaterials for Energy Storage and Conversion. *Nanoscale*, Volume 7(42), pp. 17590–17610
- Liu, L., Jiang, J., Jin, S., Xia, Z., Tang, M., 2011. Hydrothermal Synthesis of β -Bismuth Oxide Nanowires from Particles. *CrystEngComm*, Volume 13(7), pp. 2529–2532
- Mallahi, M., Shokuhfar, A., Vaezi, M., Esmaeilirad, A., Mazinani, V., 2014. Synthesis and Characterization of Bismuth Oxide Nanoparticles via Sol-Gel Method. *American Journal of Engineering Research*, Volume 3(4), pp. 162–165
- Piasek, Z., Urbanski, T., 1962. The Infra-red Absorption Spectrum and Structure of Urea. *Bulletin De L'Academie Polonaise Des Sciences: Serie Des Sciences Chimiques*, Volume X(3), pp. 113–120
- Rahman, A., Nurjayadi, M., Wartilah, R., Kusriani, E., Prasetyanto, E.A., Degermenci, V., 2018. Enhanced Activity of TiO_2 /Natural Zeolite Composite for Degradation of Methyl Orange under Visible Light Irradiation. *International Journal of Technology*, Volume 9(6), pp. 1159–1167
- Rasouli, S., Oshani, F., Hashemi, S., 2011. Effect of Various Fuels on Structure and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO_2 Prepared by Microwave-assisted Combustion Method. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, Volume 4(2), pp. 85–94

- Raveendra, R., Prashanth, P., Nagabhushana, B., 2016. Study on the Effect of Fuels on Phase Formation and Morphology of Combustion Derived α -Al₂O₃ and NiO Nanomaterials. *Advanced Materials Letters*, Volume 7(3), pp. 216–220
- Winatapura, D.S., Dewi, S.H., Adi, W.A., 2016. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Fe₃O₄@ ZnO Nanocomposite. *International Journal of Technology*, Volume 7(3), pp. 408–416
- Zhou, B., Huang, Q., Zhang, S., Cai, C., 2011. β -and α -Bi₂O₃ Nanoparticles Synthesized via Microwave-assisted Method and Their Photocatalytic Activity Towards the Degradation of Rhodamine B. *Materials Letters*, Volume 65(6), pp. 988–990

SUPPLEMENT INFORMATION

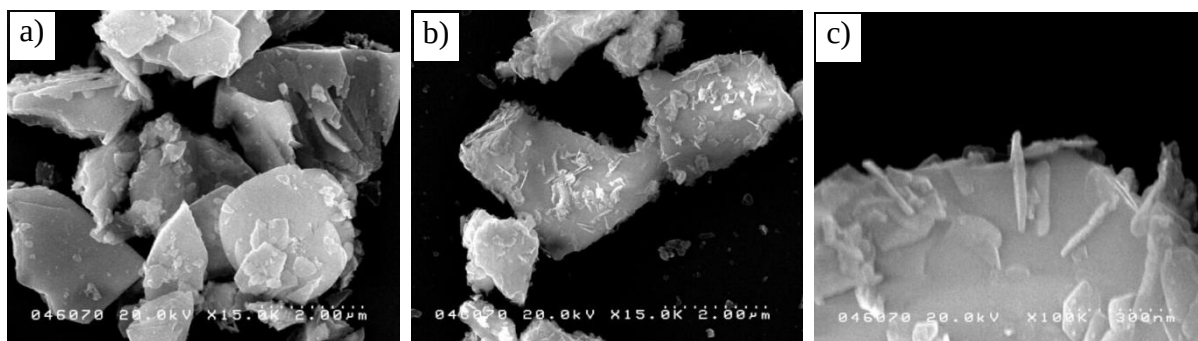


Figure S1 SEM images of bismuth oxide prepared using urea before calcination with the magnification of 15 K (a) and after calcination with the magnification of (b) 15K and (c) 100K

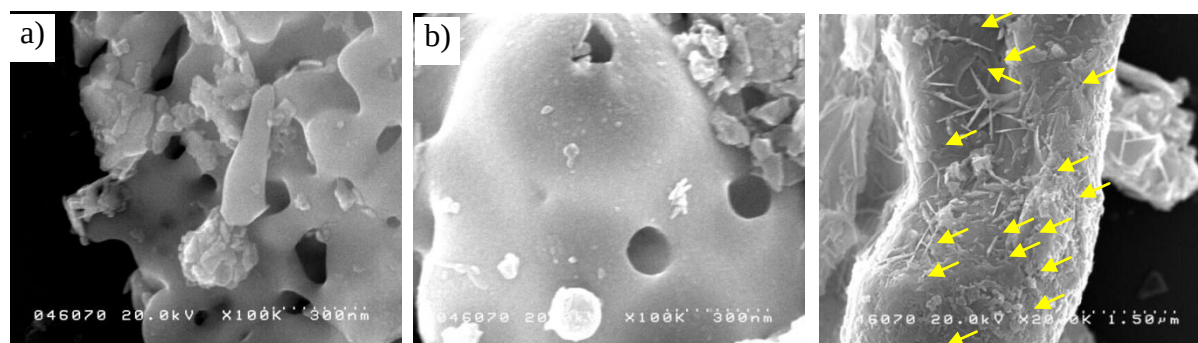


Figure S2 SEM images of bismuth oxide prepared using glycine before calcination with the magnification of 100 K (a, b) and after calcination with the magnification of (c) 20K

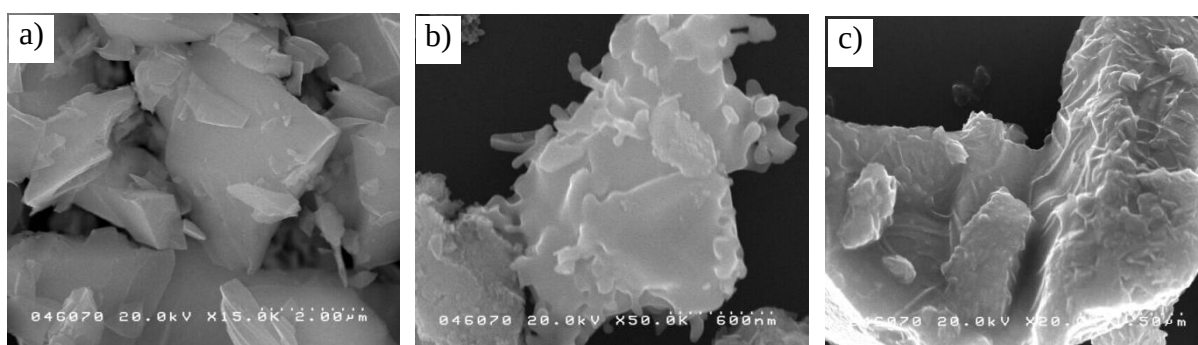


Figure S3 SEM images of bismuth oxide prepared using citric acid before calcination with the magnification of (a) 15, (b) 50K and after calcination with the magnification of (c) 20K

Research Article

Hydrazine and Urea Fueled-Solution Combustion Method for Bi_2O_3 Synthesis: Characterization of Physicochemical Properties and Photocatalytic Activity

Yayuk Astuti^{1,*}, Prisca Putri Elesta¹, Didik Setyo Widodo¹, Hendri Widiyandari², Ratna Balgis³

¹Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University
Jl. Prof. Soedarto, Kampus Undip Tembalang, Semarang, 50275, Indonesia.

²Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Sebelas Maret
Jl. Ir Sutami No. 36A, Jebres, Surakarta, 57126, Indonesia.

³Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima University
141 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima City Hiroshima, 7398527, Japan.

Received: 24th July 2019; Revised: 18th October 2019; Accepted: 19th October 2019;
Available online: 28th February 2020; Published regularly: April 2020

Abstract

Bismuth oxide synthesis using solution combustion method fuelled by hydrazine and urea has been conducted. This study aims to examine the effect of the applied fuels, urea and hydrazine, on product characteristics and photocatalytic activity in degrading rhodamine B dye. Bismuth oxide synthesis was initiated by dissolving bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) in a nitric acid solvent. Fuel was added and then stirred. The solution formed was heated at 300 °C for 8 hours. The product obtained was then calcined at 700 °C for 4 hours. Bismuth oxide synthesized with urea (BO1) and hydrazine (BO2) as fuels both obtained form of yellow powder. The formation of bismuth oxide is indicated by the vibrations of the Bi–O–Bi and Bi–O groups and the crystal structure of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ in both products. Photocatalytic activity test showed that BO1 has a photocatalyst activity in degrading rhodamine B higher than that of BO2 with constant values of $3.83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $3.43 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, respectively. The high photocatalytic activity can be examined through several factors, such as: band gap values, crystal structure, morphology, and surface area, acquired as a result of the use of different fuels in the synthesis process. Copyright © 2020 BCREC Group. All rights reserved

Keywords: Bismuth Oxide; Solution Combustion; Photocatalysis; Rhodamine B; Fuels

How to Cite: Astuti, Y., Elesta, P.P., Widodo, D.S., Widiyandari, H., Balgis, R. (2020). Hydrazine and Urea Fueled-Solution Combustion Method for Bi_2O_3 Synthesis: Characterization of Physicochemical Properties and Photocatalytic Activity. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 15(1), 104-111 (doi:10.9767/bcrec.15.1.5483.104-111)

Permalink/DOI: <https://doi.org/10.9767/bcrec.15.1.5483.104-111>

1. Introduction

Bismuth oxide semiconductor has received increasing attention as a photocatalyst in degrading organic pollutants under the influence

of UV-A rays. Bismuth oxide has six polymorphs, that are $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$ which are different in crystal structure and thermal stability [1]. Bismuth oxide has a variety of desirable characteristics including high band gap values (2.3-3.3 eV) [2], high index of refraction ($n_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 1.9\text{-}2.5$) [3,4], good photocunductivity and photolu-

* Corresponding Author.

E-mail: yayuk.astuti@live.undip.ac.id (Y. Astuti);

Telp: (+62 24) 7474754, Fax: (+62 24) 7648069

minescence properties [5]. Bismuth oxide has wide forms of use, such as: in solid oxide fuel cells [6,7], gas sensors [8], high temperature superconducting materials [9], functional ceramics [10], and photocatalyst [11-13]. With rapidly increasing research on bismuth oxide, more methods of Bi₂O₃ synthesis have now been discovered. These methods include deposition [11], sol-gel [14], hydrothermal [15], solution combustion [16-18], magnetron sputtering deposition [19], and low-temperature electrodeposition [20]. In this study, solution combustion method (SC) was used in consideration of its time and energy savings and simple production of the desired material. The exothermicity of the chemical reactions in SC synthesis is used to form oxides from the precursor mixture. After the reaction mixture is heated, the heat produced during the reaction is used by the mixture to form the desired product [21].

Various parameters must be considered in the process of synthesis using SC method. The fuel/oxidant ratio, type of fuel, and temperature characteristics are some of the most important. The selection of suitable fuel is a critical parameter because it influences the modification of mechanisms and kinetics of combustion and provides the possibility to control product characteristics. Each fuel acts differently and thus its effects on the nature of the final product must be analysed [22].

Study of effects on product in regards to specific fuel used in the synthesis of a metal oxide through solution combustion method have previously been carried out such as in the synthesis of TiO₂ [23] and NiO [24]. Rasouli *et al.* [23] reported that the synthesis of nanocrystalline TiO₂ achieved the largest crystalline size with citric acid as fuel followed by urea and glycine. The results of analysis of specific surface area with SAA for TiO₂ sample obtained from the use of glycine have the largest surface area, followed by urea and citric acid. Furthermore, Raveendra *et al.* [24] reported that from the results of SEM analysis, the morphology of NiO synthesized with urea was spherical and uniformly distributed, whereas the morphology of NiO synthesized with glycine was more porous. The crystal size and surface area of the synthesized products are also influenced by fuel variations.

Researches on synthesis of TiO₂ and NiO by solution combustion method using urea and glycine as fuels were conducted; however, synthesis of bismuth oxide using the solution combustion method with fuel urea and hydrazine has never been undertaken previously. Astuti

et al. [17] and La *et al.* [18] have synthesized it but the fuel used was different, that was only citric acid. Therefore, it is important to study the effect of fuels, especially hydrazine and urea on the characteristics of the obtained products; these characteristics are important to determine the potential application of bismuth oxide primarily as photocatalysts. This research aims to investigate the influence of fuels especially hydrazine and urea on bismuth oxide characteristics and photocatalytic activity in degrading rhodamine B dye. The choice of fuel variations is based on the differences in the chemical structure and strength of electron donor groups that are related to the reactivity of each fuel and the effects on the final results of the synthesis material. Hydrazine and urea both have two –NH₂ groups that act as electron donors to the nitrate group of bismuth nitrate pentahydrate. The reactivity of the fuel in relation to the bismuth nitrate pentahydrate affects the energy released in the exothermic reaction of the combustion solution. The difference in the reactivity of the two fuels will affect the characteristics of the final products. This investigation is expected to give recommendation on the use of proper fuel in synthesis of bismuth oxide using solution combustion method so that obtained product (bismuth oxide) has high photocatalytic activity and also to give science contribution.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

The materials used in this study include bismuth nitrate pentahydrate, rhodamine B (purchased from Sigma Aldrich), nitric acid, urea, hydrazine (bought from Merck) and distilled water. All the chemicals were of analytical grade.

2.2 Bismuth Oxide Synthesis

As much as 1.21 gram of bismuth nitrate pentahydrate was dissolved in 10 mL 0.04 M nitric acid. Then 0.060 gram of urea was added into the mixture as fuel. The mixture solution was then stirred at a speed of 667 rpm for 5 minutes using a magnetic stirrer (Cimarec SP131320-33Q). The solution was then heated for 8 hours at 300 °C on a hot plate (Cimarec SP131320-33Q). Then the product formed was calcined for 4 hours using a furnace (Eurotherm 2116) at a temperature of 700 °C. The synthesis of bismuth oxide with hydrazine as fuel underwent the same procedure however bismuth nitrate pentahydrate and hydrazine

used were 3.63 gram and 0.064 gram, respectively. Results after calcination were then denoted by BO1 and BO2 for the use of urea and hydrazine as fuels, respectively.

2.3 Product Characterization

Characterisations were conducted through FTIR, XRD, SEM, SAA, and DR-UV. The instrument utilized to record FTIR spectra was FTIR Prestige 21 (Shimadzu) with wave-number of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. The diffractograms were recorded using the XRD instrument (Shimadzu 7000) with Cu-K α as the radiation source, 30 kV voltage, 30 mA electricity, X-ray radiation wave of $1.54178\text{ \AA}$, and 2θ ranging from 10° to 90° . In order to identify the crystal structure of products, the diffractograms were compared with joint committee on powder diffraction standard (JCPDS) database. Furthermore, SEM images and surface area were obtained using JEOL-JSM-6510LV microscope and Quantachrome v.11.0, respectively. Meanwhile, band gap energy was determined using the DR-UV instrument (UV 1700 Pharmaspec).

2.4 Photocatalytic Activity on Rhodamin B Degradation

Photocatalytic activity test of both BO1 and BO2 products was undertaken in a photocatalytic reactor with and without radiation light. To test photocatalytic activity under UV A, 0.1 g of product was added to 50 mL 5 ppm Rhodamine B. The mixture was stirred at a speed of 667 rpm with varying irradiation time of 1, 2, 3 and 4 hours. Meanwhile, a photocatalytic activity test without light was carried out using the same procedure but only for 2 hours. The photocatalysis solution was then centrifuged to separate the Rhodamin B solution from the bismuth oxide photocatalyst. The resulting supernatant was then analyzed using a UV-Vis spectrophotometer at optimum

wavelength (λ_{max}). The optimum wavelength was determined by analyzing 5 ppm of Rh B dye solution without treatment using a UV-Vis spectrophotometer in the wavelength range of $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ and the resulting value λ_{max} was 553 nm. The concentration of dyes from photocatalysis was determined by entering the absorbance value into a linear equation of standard curve.

In addition, degradation percentage of dye after the photocatalytic process with time variations according to Patel *et al.* [25] can be calculated using the following equation:

$$\text{degradation percentage} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

with C_0 = initial concentration of RhB (ppm), dan C_t = final concentration of RhB (ppm) at t time.

3. Results and Discussion

3.1 Bismuth oxide synthesis and structure characterisation

In this study, bismuth oxide (Bi_2O_3) was synthesized using SC method with two different fuels. The SC method itself is a synthesis method that involves an exothermic reaction between oxidant and fuel where large amounts of heat energy and gas products, such as CO_2 , N_2 , and H_2O , will be released. Oxidant generally consists of metal nitrate which acts as a source of metal and oxidizing agents, while a fuel is an organic substance which acts as a reducing agent [26]. In this study, bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) acts as oxidant, while urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) and hydrazine (N_2H_4) act as fuels.

The synthesis of bismuth oxide was initiated with the dilution of bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) in a nitric acid solvent. After that, fuel was added then stirred with a speed of 350 rpm to dissolve into the mixture. The solution formed was then heated at 300°C for 8 hours. Heating aims to start an exothermic reaction that would occur when the combustion temperature had been reached. The exothermic reaction would produce high energy making it possible to produce the desired product [27].

The synthesized product of bismuth oxide after 8 hours of heating can be seen in Figure 1. In the synthesized product with urea (Figure 1a) shows white with a little yellowish brown color, while the synthesized product using hydrazine (Figure 1b) is white with slight pale

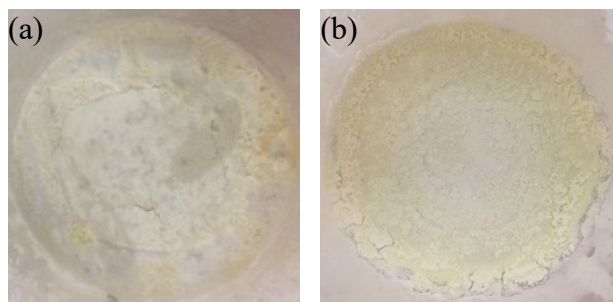


Figure 1. Results after heating for 8 hours with fuel variations (a) urea; and (b) hydrazine.

yellow coloring. The resulting powder was then calcined for 4 hours at a temperature of 700 °C.

The bismuth oxide products obtained from both fuels (Figure 2), urea and hydrazine, indicate that bismuth oxide samples formed are in accordance with the claim from Eastaugh *et al.* [28] that bismuth oxide exists as a yellow

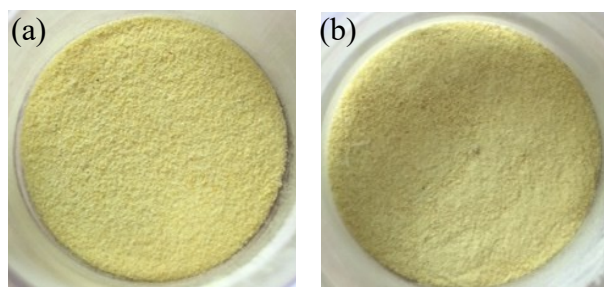


Figure 2. Powder produced from bismuth oxide synthesis with fuel variations (a) urea (BO1); and (b) hydrazine (BO2).

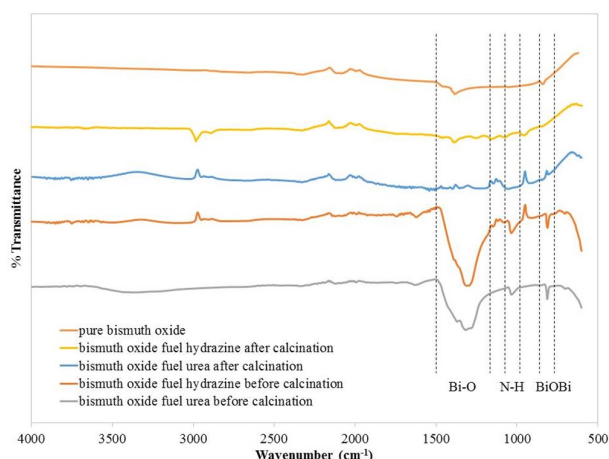


Figure 3. FTIR spectra of pure and synthesized bismuth oxides with fuel variations of urea and hydrazine before and after calcination.

powder. Bismuth oxide with an energy band gap of 2.3-3.0 eV appears yellow because it absorbs blue and violet lights. The lights blue and violet absorbed will then be emitted as yellow color [29].

FTIR spectra of both products before and after calcination are presented in Figure 3. FTIR spectra before calcination for Bi_2O_3 fuelled by urea and hydrazine formed successive peaks at wavenumbers 813 and 811 cm^{-1} which indicate the existence of a Bi-O-Bi group [30] and peaks at wavenumber 1300 cm^{-1} which implies Bi-O group. Furthermore, synthesized Bi_2O_3 with urea and hydrazine fuels formed peaks at wavenumbers 1035 and 1034 cm^{-1} which are N-H bending vibrations [31]. Meanwhile, after calcination, FTIR spectra for Bi_2O_3 with urea (BO1) and hydrazine (BO2) generated peaks at wavenumbers 841 and 847 cm^{-1} which indicate the existence of a Bi-O-Bi group [30] and peaks at wavenumbers 1397 and 1377 cm^{-1} which specify the Bi-O

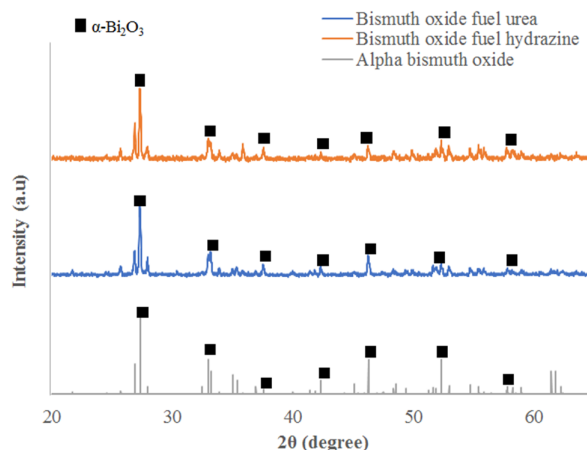


Figure 4. XRD Diffractograms of synthesized bismuth oxide.

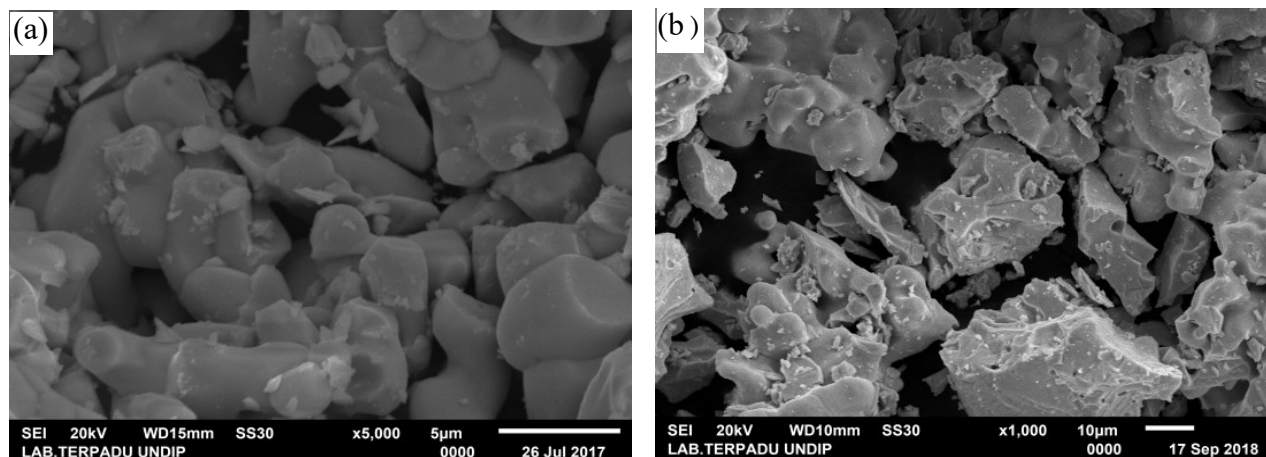


Figure 5. SEM Images of a) BO1; b) BO2.

group [32]. The vibration mode of the two products is the same as the vibration mode of pure bismuth oxide.

The crystalline structure of both BO1 and BO2 products (see Figure 4) possessed the crystal structure of α - Bi_2O_3 (monoclinic) which is indicated by 2 θ values of 27.348, 33.213, 46.303 for BO1, and 27.331, 33.043, 46.269 for BO2. These peaks correspond to the α - Bi_2O_3 crystal structure based on the JCPDS database number 41-1449. In calcination at 700 °C, some bismuth oxide polymorphs, such as: α - Bi_2O_3 , β - Bi_2O_3 and γ - Bi_2O_3 , can be formed, but alpha bismuth oxide is the most stable compared to other polymorphs, especially when the product is at room temperature [33,34]. This therefore caused the phase α - Bi_2O_3 to be the phase mostly obtained from the synthesis of bismuth oxide.

The SEM images of the two products after calcination are shown in Figure 5. The morphology of BO1 (Figure 5a) with 5000x magnification resembles the shape of corals. Meanwhile, the morphology of the BO2 product (Figure 5b) with a 1000x magnification resembles the shape of boulders. Based on Table 1, BO1 products have an average diameter of particles smaller than BO2 products.

Figure 6 shows the band gap energies of BO1 and BO2, which are 2.73 eV and 2.74 eV,

respectively. The results of the study from Iyyapushpam *et al.* [35] claim that α - Bi_2O_3 has a band gap of 2.73 eV. The band gap value is the same as the band gap value for BO1 (Figure 6a) and show little difference from the band gap value for BO2 (Figure 6b). The XRD patterns of BO1 and BO2 also support these results, wherein the resulting bismuth oxide samples have α - Bi_2O_3 crystal structure.

Analysis of surface area using the BET method was used to determine the specific surface area of the urea and hydrazine fueled bismuth oxide samples. Extensive data on the surface of both products are presented in Table 2. Table 2 shows that BO1 surface area is greater than that of BO2. The result is in accordance with the result of SEM analysis which shows that BO1 has a smaller average diameter of particles than BO2.

3.2 Photocatalytic Activity of Bismuth Oxide with Rhodamine B

Bismuth oxide synthesized by the SC method was tested for its photocatalytic activity to degrade RhB dye under exposure of ultraviolet (UV) A light (315-400 nm) in the range of 1 to 4 hours with 1 hour intervals. Absorbance of RhB solution from photocatalysis was measured using UV-Vis spectrophotometry.

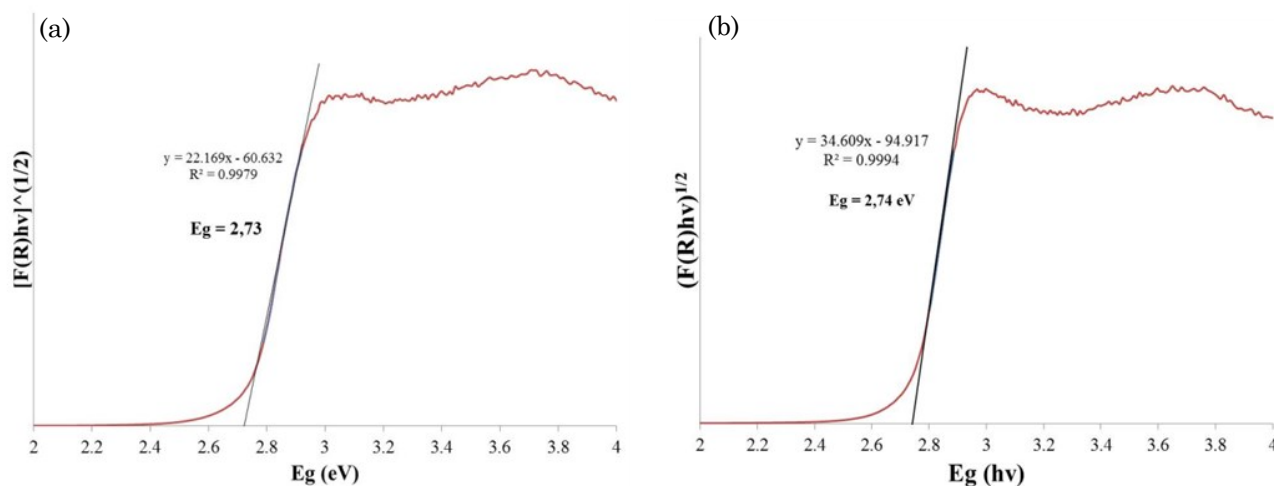


Figure 6. DR-UV Spectra of a) BO1 and b) BO2.

Table 1. The average diameter of BO1 and BO2 products.

Product	Average diameter of particles (μm)
BO1	0.14-10.00
BO2	0.50-37.50

Table 2. The SAA analysis results of BO1 and BO2 products.

Product	Surface Area ($\text{m}^2\text{S.g}^{-1}$)
BO1	13.180
BO2	9.383

The effect of photocatalytic time on the degradation percentage of RhB concentration by BO1 and BO2 can be seen in Figure 7. Photocatalytic results showed that at 1, 2, 3 and 4 hours BO1 caused greater degradation of RhB compared to BO2. In addition, as a comparison, 2 hours irradiation of RhB without BO1 and BO2 caused no RhB degradation. Meanwhile, the results of the kinetic study shows that the photocatalytic activity of the two products in degrading RhB follows the first order reaction kinetics based on the correlation coefficient (R^2) (see Figure 8) which is in agreement with Wang *et al.* [36] mentioned that degradation of dye molecules by photocatalyst follows first order kinetics, with degradation rate constants of $3.83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $3.43 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for BO1 and BO2 respectively. Therefore, it can be established that BO1 has higher photocatalytic activity than BO2.

The high photocatalytic activity of BO1 product is influenced by several factors such as band gap, crystal structure, surface area and morphology. The DR-UV analysis results obtained (Figure 6) show that the band gap values of the two samples do not show significant difference, which is around 2.7 eV even though BO1 shows a little lower band gap energy than BO2. Thus in this case, the comparison of photocatalytic activity for the two products cannot be reviewed by only looking at the band gap value. The photocatalytic activity of bismuth oxide can be seen further by observing the surface area and particle size. Based on the results of the SAA analysis with the BET method shown in Table 2, BO1 products have a larger surface area compared to BO2 products. Large surface area of a material can offer a greater

contact area between photocatalysts and pollutants, in this case RhB dye, which is useful for increasing photocatalytic activity on the surface of Bi_2O_3 [37,38].

According to Sood *et al.* [39] the mechanism of photocatalytic degradation by Bi_2O_3 can be understood in the following reaction sequence: when light illuminates the surface of a Bi_2O_3 semiconductor, an electron (e^-) will be excited from the valence band to the conduction band (CB), creating a hole (h^+) in the valence band (VB). A hole in the valence band will react with hydroxyl (OH^-) anion to form hydroxyl radical ($\text{HO}\cdot$). The electrons from the conduction band react with O_2 from the atmosphere to form a superoxide radical anion ($\text{O}_2^{\cdot-}$) which then forms $\text{HO}_2\cdot$ when it reacts with H^+ . Then, $\text{HO}_2\cdot$ accepts an electrons to produce HO_2^- which further produces H_2O_2 oxidant when reacted with H^+ . The peroxide can decompose into $\cdot\text{OH}$ and OH^- which be able to oxidize rhodamine b colors to simpler molecules such as CO_2 , H_2O , and others [39].

4. Conclusion

Bismuth oxide synthesis with solution combustion method with the use of urea and hydrazine as fuels shows that characteristics such as band gap and crystal structure are not very much affected by type of fuel used whereas the morphology (crystal size and surface area) is strongly influenced. Effects on morphology result in the difference of products photocatalytic activities in degrading colored substance where the synthesized product with urea (BO1) revealed a higher photocatalytic activity in the degradation of rhodamine B than the synthesized product with hydrazine (BO2).

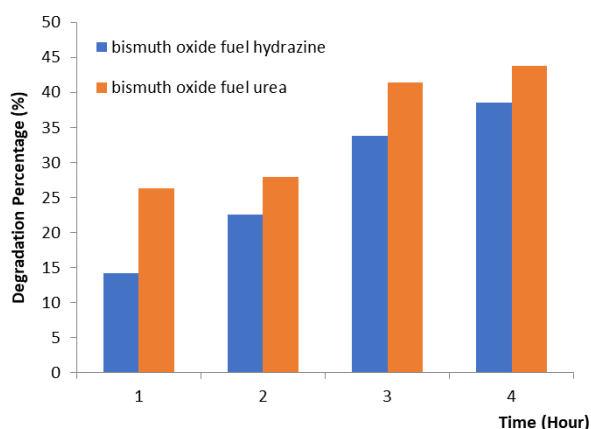


Figure 7. Photocatalytic time effect on the percentage of Rhodamine B concentration degraded by Bi_2O_3 synthesized by urea (BO1) and hydrazine (BO2).

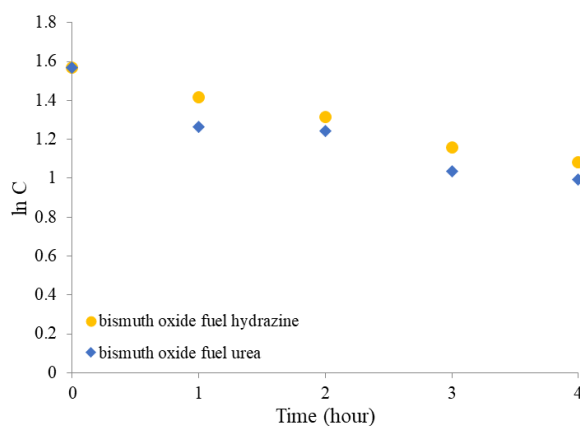


Figure 8. Rhodamin B degradation by BO1 and BO2 follows the first order kinetics.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Ministry of Research, Technology and Higher Education, Republic of Indonesia, for financial support through a *Penelitian Hibah Kompetensi (HiKom)* grant, 2018 with the grant no. 101-71/UN7.P4.3/PP/2018. Moreover, first author would like to acknowledge Diponegoro University for financial support during the Postdoctoral/Sabbatical Program, 2017 with the grant no. 990/UN7.P/HK/2017.

References

- [1] Xiao, X., Liu, C., Xing, C., Qian, C., Zuo, X., Nan, J., Wang, L. (2013). Facile large-scale synthesis of β - Bi_2O_3 nanospheres as a highly efficient photocatalyst for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140, 433-443.
- [2] Hashimoto, T., Ohta, H., Nasu, H., Ishihara, A., (2016). Preparation and photocatalytic activity of porous Bi_2O_3 polymorphisms. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(18), 7388-7392.
- [3] Patil, R.B., Puri, R.K., Puri, V. (2008). Effect of chopping on the properties of bismuth oxide thin films. *Materials Letters*, 62(2), 198-201.
- [4] Clapham, P.B. (1967). Preparation and properties of sputtered bismuth oxide films. *British Journal of Applied Physics*, 18(3), 363-366.
- [5] Dutta, D.P., Roy, M., Tyagi, A.K. (2012). Dual function of rare earth doped nano Bi_2O_3 : white light emission and photocatalytic properties. *Dalton Transactions*, 41(34), 10238-10248.
- [6] Joh, D.W., Park, J. H., Kim, D.Y., Yun, B.-H., Lee, K.T. (2016). High performance zirconia-bismuth oxide nanocomposite electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 320, 267-273.
- [7] Azad, A.M., Larose, S., Akbar, S.A. (1994). Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells. *Journal of Materials Science*, 29(16), 4135-4151.
- [8] Bhande, S.S., Mane, R.S., Ghule, A.V., Han, S-H. (2011). A bismuth oxide nanoplate-based carbon dioxide gas sensor. *Scripta Materialia*, 65(12), 1081-1084.
- [9] Kazakov, S.M., Chaillout, C., Bordet, P., Capponi, J.J., Nunez-Regueiro, M., Rysak, A., Tholence, J.L., Radaelli, P.G., Putilin, S.N., Antipov, E.V. (1997). Discovery of a second family of bismuth-oxide-based superconductors. *Nature*, 390(6656), 148-150.
- [10] Kruidhof, H., Seshan, K., van de Velde, G.M.H., de Vries, K.J., Burggraaf, A.J. (1988). Bismuth oxide based ceramics with improved electrical and mechanical properties: Part II. Structural and mechanical properties. *Materials Research Bulletin*, 23(3), 371-377.
- [11] Astuti, Y., Arnelli, A., Pardoyo, P., Fauziyah, A., Nurhayati, S., Wulansari, A.D., Andianingrum, R., Widiyandari, H., Bhaduri, G.A. (2017). Studying Impact of Different Precipitating Agents on Crystal Structure, Morphology and Photocatalytic Activity of Bismuth Oxide. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 12(3), 478-484.
- [12] Ratova, M., Redfern, J., Verran, J., Kelly, P. J. (2018). Highly efficient photocatalytic bismuth oxide coatings and their antimicrobial properties under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239, 223-232.
- [13] Hajra, P., Shyamal, S., Mandal, H., Sariket, D., Maity, A., Kundu, S., Bhattacharya, C. (2019). Synthesis of oxygen deficient bismuth oxide photocatalyst for improved photoelectrochemical applications. *Electrochimica Acta*, 299, 357-365.
- [14] Mallahi, M., Shokuhfar, A., Vaezi, M.R., Esmaeilirad, A., Mazinani, V. (2014). Synthesis and characterization of bismuth oxide nanoparticles via sol-gel method. *American Journal of Engineering Research*, 3, 162-165.
- [15] Wu, C., Shen, L., Huang, Q., Zhang, Y-C. (2011). Hydrothermal synthesis and characterization of Bi_2O_3 nanowires. *Materials Letters*, 65(7), 1134-1136.
- [16] Aruna, S.T., Mukasyan, A.S. (2018). Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12(3), 44-50.
- [17] Astuti, Y., Fauziyah, A., Nurhayati, S., Wulansari, A.D., Andianingrum, R., Hakim, A.R., Bhaduri, G. (2016). Synthesis of α -Bismuth oxide using solution combustion method and its photocatalytic properties. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 107(012006), 1-7.
- [18] La, J., Huang, Y., Luo, G., Lai, J., Liu, C., Chu, G. (2013). Synthesis of bismuth oxide nanoparticles by solution combustion method. *Particulate Science and Technology*, 31(3), 287-290.
- [19] Sirota, B., Reyes-Cuellar, J., Kohli, P., Wang, L., McCarrol, M.E., Aouadi, S.M. (2012). Bismuth oxide photocatalytic nanostructures produced by magnetron sputtering

- p>deposition.
- Thin Solid Films*
- , 520(19), 6118-6123.
- [20] Bohannan, E.W., Jaynes, C.C., Shumsky, M.G., Barton, J.K., Switzer, J.A. (2000). Low-temperature electrodeposition of the high-temperature cubic polymorph of bismuth(III) oxide. *Solid State Ionics*, 131(1), 97-107.
- [21] Timmaji, H.K., Chanmanee, W., De Tacconi, N.R., Rajeshwar, K. (2011). Solution combustion synthesis of BiVO₄ nanoparticles: effect of combustion precursors on the photocatalytic activity. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 14(1), 93-105.
- [22] Gilabert Albiol, J., Palacios, M. D., Sanz-Solana, V., Mestre, S. (2017). Fuel effect on solution combustion synthesis of Co(Cr,Al)₂O₄ pigments. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(5), 215-225.
- [23] Rasouli, S., Oshani, F., Hashemi, S. (2011). Effect of various fuels on structure and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ prepared by microwave-assisted combustion method. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 4 (2011), 85-94.
- [24] Raveendra, R., Prashanth, P., Nagabhushana, B. (2016). Study on the effect of fuels on phase formation and morphology of combustion derived α -Al₂O₃ and NiO nanomaterials. *Advanced Materials Letters*, 7, 216-220.
- [25] Patel, V.K., Ganguli, A., Kant, R., Bhattacharya, S. (2015). Micropatterning of nanoenergetic films of Bi₂O₃/Al for pyrotechnics. *RSC Advances*, 5(20), 14967-14973.
- [26] Bolaghi, Z.K., Hasheminasari, M., Masoudpanah, S. (2018). Solution combustion synthesis of ZnO powders using mixture of fuels in closed system. *Ceramics International*, 44(11), 12684-12690.
- [27] Canillas, M., Rivero, R., Garcia-Carrodeguas, R., Barba, F., Rodriguez, M.A. (2017). Processing of hydroxyapatite obtained by combustion synthesis. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(5), 237-242.
- [28] Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddal, R. (2008). *Pigment compendium: a dictionary and optical microscopy of historical pigments*. London, Routledge.
- [29] Pimputkar, S., Speck, J.S., DenBaars, S.P., Nakamura, S. (2009). Prospects for LED lighting. *Nature Photonics*, 3(4), 180-182.
- [30] Bartonickova, E., Cihlar, J., Castkova, K. (2007). Microwave-assisted synthesis of bismuth oxide. *Processing and Application of Ceramics*, 1(1-2), 29-33.
- [31] Diaconeasa, Z., Barbu-Tudoran, L., Coman, C., Leopold, L., Mesaros, A., Pop, O., Ruginã, D., Ștefan, R., Tăbăran, F., Tripon, S. (2015). Cerium oxide nanoparticles and its cytotoxicity human lung cancer cells. *Romanian Biotechnological Letters*, 20(4), 10679-10687.
- [32] Bandyopadhyay, S., Dutta, A. (2017). Thermal, optical and dielectric properties of phase stabilized δ -Dy-Bi₂O₃ ionic conductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 102, 12-20.
- [33] Hong-Yan, D., Wei-Chang, H., Huai-Zhe, X. (2011). A Transition Phase in the Transformation from α -, β - and ϵ - to δ -Bismuth Oxide. *Chinese Physics Letters*, 28(5), 056101 (1-4).
- [34] Huang, C., Hu, J., Fan, W., Wu, X., Qiu, X. (2015). Porous cubic bismuth oxide nanospheres: a facile synthesis and their conversion to bismuth during the reduction of nitrobenzenes. *Chemical Engineering Science*, 131, 155-161.
- [35] Iyyapushpam, S., Nishanthi, S., Padiyan, D.P. (2013). Photocatalytic degradation of methyl orange using α -Bi₂O₃ prepared without surfactant. *Journal of Alloys and Compounds*, 563, 104-107.
- [36] Wang, Q., Hui, J., Yang, L., Huang, H., Cai, Y., Yin, S., Ding, Y. (2014). Enhanced photocatalytic performance of Bi₂O₃/H-ZSM-5 composite for rhodamine B degradation under UV light irradiation. *Applied Surface Science*, 289, 224-229.
- [37] Li, H., Sun, B., Xu, Y., Qiao, P., Wu, J., Pan, K., Tian, G., Wang, L., Zhou, W. (2018). Surface defect-mediated efficient electron-hole separation in hierarchical flower-like bismuth molybdate hollow spheres for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *Journal of colloid and interface science*, 531, 664-671.
- [38] Saison, T., Chemin, N., Chanéac, C., Durupthy, O., Ruaux, V., Mariey, L., Maugé, F., Beaunier, P., Jolivet, J-P. (2011). Bi₂O₃, BiVO₄, and Bi₂WO₆: impact of surface properties on photocatalytic activity under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13), 5657-5666.
- [39] Sood, S., Umar, A., Mehta, S. K., Kansal, S. K. (2015). α -Bi₂O₃ nanorods: an efficient sunlight active photocatalyst for degradation of Rhodamine B and 2, 4, 6-trichlorophenol. *Ceramics International*, 41(3), 3355-3364.