

## STUDI MEKANISME ADSORPSI MENGGUNAKAN XPS

**Endang Widjajanti Laksono**

*Jurdik Kimia, FMIPA UNY*

### ABSTRAK

*Makalah ini bertujuan mengkaji penggunaan teknik spektroskopi fotoelektron yang bersumber pada sinar-X (XPS) untuk mengkarakterisasi struktur elektronik pada berbagai sistem keadaan padat maupun cair. Teknik ini didasari oleh adanya pemisahan beresolusi tinggi dari energi ikatan elektron pada tingkat inti yang diemisikan oleh efek fotoelektrik yang berasal dari iradiasi sinar X. Melalui deteksi energi kinetik atau energi pengionan setiap saat dapat diketahui secara tepat perubahan energi elektron bagian tengah (core) akibat perlakuan yang diberikan atau akibat proses adsorpsi.*

*Kata kunci : XPS, mekanisme reaksi adsorpsi*

### PENDAHULUAN

Teknik spektroskopi fotoelektron yang bersumber pada sinar-X (XPS) telah dikenal sejak lama. Penggunaan alat ini bertujuan untuk mengkarakterisasi struktur elektronik pada berbagai sistem keadaan padat maupun cair (dalam bentuk sel), melalui analisis energi kinetik baik yang berupa energi ikatan valensinya maupun fotoelektron pada kulit yang lebih dalam. Penggunaan teknik ini telah meluas tidak hanya untuk mempelajari karakter permukaan secara kualitatif, tetapi juga secara kuantitatif. Secara kuantitatif teknik ini biasanya digunakan untuk menentukan komposisi suatu permukaan, dan lebih dikenal sebagai ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*). Penggunaan alat ini tidak hanya untuk analisis secara makroskopis, tetapi lebih pada skala mikroskopis (Marcus, 2000, 160)

Mekanisme reaksi adsorpsi gas pada permukaan padat umumnya dipelajari menggunakan teknik spektroskopi desorpsi termal atau TDS, atau menggunakan metode spektroskopi infra merah seperti IRRAS atau ATR (M. Kaltchev dan W.T. Tysoe, 1999, 32, H.Ma, 2002, 178). Gas yang telah teradsorpsi pada permukaan padat (logam) didesorpsikan dengan pemanasan dan dideteksi menggunakan teknik spektroskopi tertentu. Sebagai contoh Klauber C (1985, 139) telah berhasil mempelajari mekanisme reaksi adsorpsi amoniak pada permukaan Ni(110) menggunakan spektroskopi desorpsi termal dan iradiasi elektron pada suhu perlakuan 85K. Demikian juga H. Ma dan Berthier (1999,45) telah mempelajari mekanisme reaksi adsorpsi amoniak pada Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr(110) menggunakan teknik TDS.

Pemanasan yang dilakukan pada proses desorpsi tidak akan tepat bila digunakan untuk adsorbat yang terikat lemah pada substrat atau permukaan. Pengaruh panas akan membuat adsorbat terdesorpsi total padahal mungkin saja sebenarnya hanya sebagian saja adsorbat terdesorpsi, atau dengan kata lain mekanisme reaksi adsorpsi yang dideteksi adalah akibat pemanasan. Sehingga perlu dicari alternatif lain untuk mempelajari mekanisme adsorpsi gas pada permukaan padat.

Gagasan penggunaan teknik XPS untuk mempelajari mekanisme reaksi adsorpsi gas pada permukaan padat dapat diwujudkan, bila alat dilengkapi dengan perangkat lunak (soft ware) yang dapat digunakan untuk pemrograman secara otomatis, seperti misalnya spektrometer VG ESCALAB Mark II yang dilengkapi dengan program ECLIPS. Endang Laksono (2003, 40) telah memanfaatkan teknik XPS untuk mempelajari mekanisme reaksi adsorpsi amoniak pada Ni(111) pre-adsorpsi Oksigen pada temperatur kamar dan berhasil menentukan mekanisme reaksi adsorpsinya.



## PEMBAHASAN

Umumnya alat XPS dilengkapi dengan ruang preparasi sehingga eksperimen dapat dilakukan secara 'in situ' atau langsung dalam alat. Hal ini sangat menguntungkan karena untuk mengamati suatu proses yang terjadi pada sampel, sampel tidak perlu terkontaminasi oleh atmosfer luar. Hanya saja eksperimen yang dapat dilakukan masih terbatas pada proses reaksi padat dengan gas. Sedangkan untuk sampel cair karena cairan diletakkan dalam sel, maka sulit untuk diberi perlakuan.

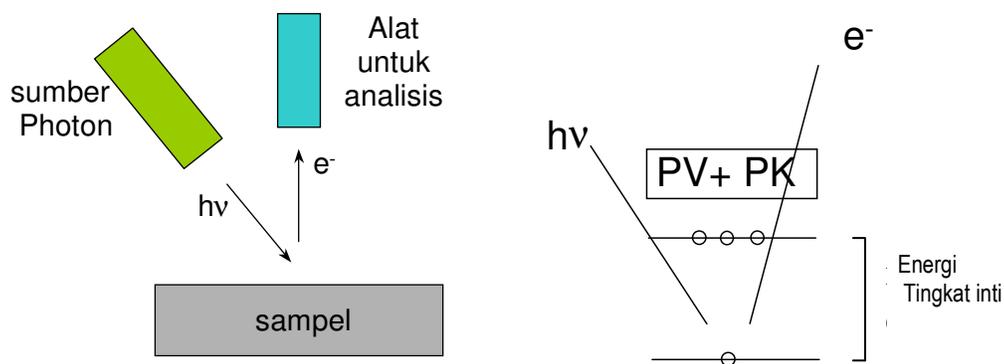
Alat XPS beroperasi dalam keadaan vakum, dan dilengkapi dengan berbagai fotoelektron gas mulia (atau ion gas mulia) yang berguna untuk membersihkan permukaan sampel (bila sampel diberi perlakuan dalam alat) sebelum diberi perlakuan tertentu, misalnya permukaan sampel dibersihkan menggunakan ion Argon.

Teknik spektroskopi fotoelektron mengukur besarnya energi pengionan molekul ketika elektron dikeluarkan dari orbital yang berbeda-beda sehingga informasi yang didapatkan adalah energi orbital tempat elektron berasal. Menggunakan informasi ini dapat menduga spesi yang berkaitan dengan energi orbital tersebut.

### 1. Prinsip kerja XPS

Spektroskopi photoelektron induksi oleh sinar X dikembangkan sejak tahun 1950- an oleh kelompok Siegbahn (1). Teknik ini didasari oleh adanya pemisahan beresolusi tinggi dari energi ikatan elektron pada tingkat inti yang diemisikan oleh efek fotoelektrik yang berasal dari iradiasi sinar X. Secara sederhana prinsip kerja XPS dapat dijelaskan seperti pada gambar 1. Sumber photon yang berasal dari iradiasi sinar X, dilewatkan pada sampel. Elektron yang berada pada tingkat dekat inti atau kulit bagian dalam akan diemisikan keluar, yang ditangkap oleh penganalisa dan dideteksi dalam bentuk energi ikatan elektron pada tingkat inti. Energi ikatan elektron tingkat lebih dalam / dekat inti oleh interface/software akan ditampilkan dalam bentuk spektrum energi ikatan terhadap intensitas, yang akhirnya dapat diinterpretasikan sebagai kehadiran molekul atau atom tertentu.

Sumber sinar biasanya merupakan hasil iradiasi logam aluminium atau magnesium. Penggunaan sumber sinar aluminium menghasilkan sinar dengan panjang gelombang 1450 nm, sedangkan sinar X yang dihasilkan oleh sumber sinar magnesium menghasilkan 1250 nm. Masing- masing sumber sinar ini karakteristik, sehingga diperlukan pemilihan sumber sinar yang tepat untuk menghasilkan karakter analisis yang diharapkan.



Gambar 1. Prinsip kerja XPS

Keterangan :

PV : elektron yang berada pada pita valensi atau kulit terluar

PK : elektron yang berada pada pita konduksi atau pita hantaran

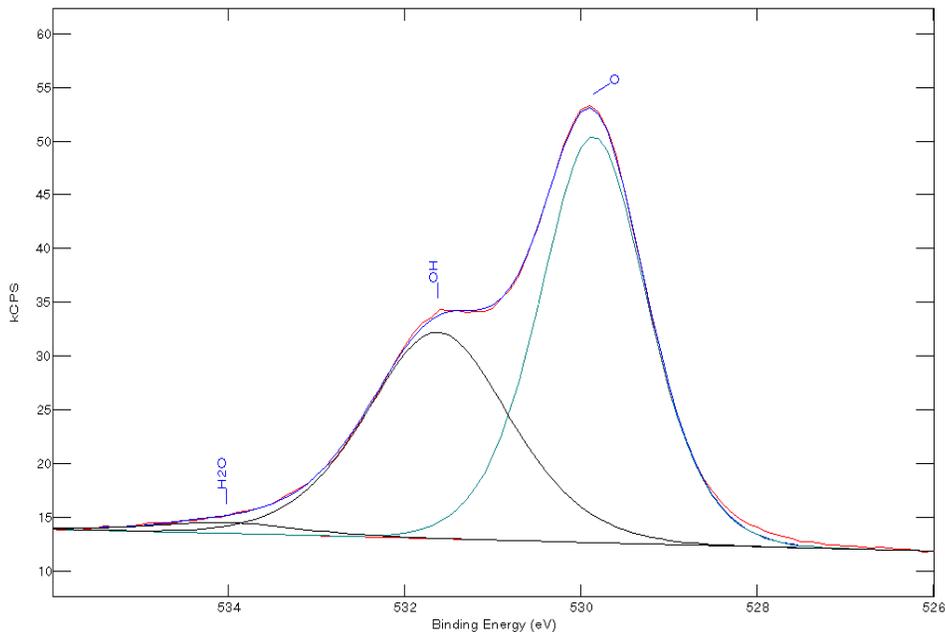
2. Interpretasi data XPS

Energi foton yang datang sangat besar, sehingga elektron terlepas dari bagian tengah (*core*, atau sebelah dalam ) atom. Elektron bagian tengah ini terikat sangat kuat dan ada kaitannya dengan pembentukan dan peruraian ikatan. Maka energi pengionan bagian tengah ini merupakan sifat khas atom individual. Sebagai contoh pengionan kulit K untuk beberapa unsur baris kedua dalam sistem periodik unsur :

unsur	Li	Be	B	C	N	O	F
Energi pengionan (ev)	50	110	190	280	400	530	690

PW. Atkins, 1999, 74

Deteksi energi ini memperlihatkan adanya atom tersebut pada sampel yang dianalisis. Energi pengionan elektron bagian tengah ternyata dipengaruhi oleh pembentukan ikatan, sehingga adanya pembentukan ikatan yang berbeda akan mengakibatkan adanya perubahan energi pengionan atau dalam spektrum muncul dalam bentuk pergeseran. Hal ini sangat bermanfaat bagi studi mekanisme reaksi karena pengaruh lingkungan yang berbeda akan menghasilkan informasi energi pengionan yang berbeda dan itu berarti hasil atau produk yang berbeda. Sebagai contoh oksigen yang mempunyai energi ikatan 530 ev, akibat pengaruh lingkungan muncul membentuk spektra yang melebar dengan ‘bahu’ seperti gambar 2. Bila spektra direkonstruksi (dekomposisi) maka akan menampilkan 3 buah puncak runcing, yaitu O, OH dan H<sub>2</sub>O (Endang W, 2001, 126). Letak O yang terikat sebagai OH berada pada 531, 5 ev, sedangkan O yang terikat sebagai H<sub>2</sub>O akan bergeser pada 533, 0 ev (Robert MW, 1991 : 136)



Gambar 2. Spektra XPS O1s setelah oksidasi Ni (111) pada temperatur kamar (EndangW,2001, 127)

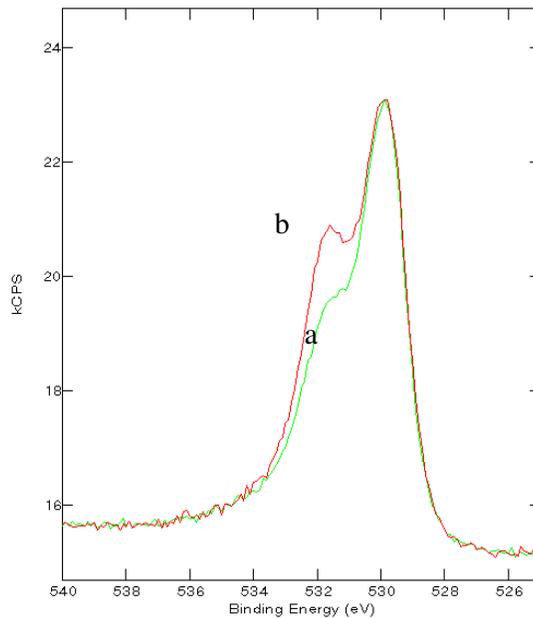
3. Studi mekanisme adsorpsi

Mekanisme adsorpsi sangat penting untuk diketahui, terutama untuk mempelajari struktur suatu permukaan setelah mengalami adsorpsi. Pengetahuan ini sangat diperlukan



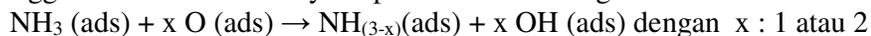
terutama untuk diaplikasikan pada proses katalitik dan pengendalian korosi, karena dengan mengetahui mekanisme sekaligus struktur permukaan maka dapat dirancang katalis atau pengendali korosi yang tepat dan bekerja pada keadaan optimal.

Prinsip terpenting dari mekanisme adsorpsi adalah perubahan struktur permukaan selama proses adsorpsi, atau dapat dikatakan proses adsorpsi merupakan fungsi waktu. Untuk itu mempelajari mekanisme adsorpsi merupakan deteksi permukaan sampel selama waktu tertentu, diawali saat pencampuran reaktan pada permukaan dan diakhiri dengan saat permukaan telah menjadi stabil atau tidak terjadi perubahan kembali. Pada alat XPS proses deteksi dapat diatur sebagai fungsi waktu, sehingga alat ini sangat mendukung bagi studi mekanisme adsorpsi.

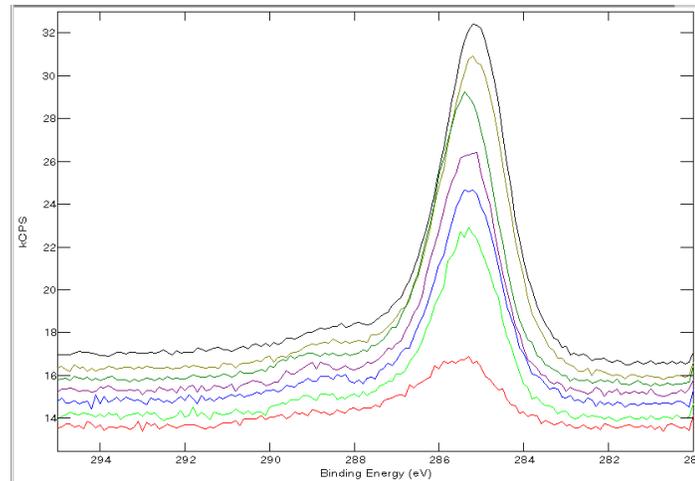


Gambar 3. Pertumbuhan lapisan hidroksil pada permukaan Ni(111)/NiO setelah adsorpsi NH<sub>3</sub> a) 4,5 L dan b) 81 L (Endang W, 2001:142)

Gambar 3, memperlihatkan proses studi pertumbuhan lapisan hidroksil pada permukaan Ni(111)/NiO. Permukaan Ni(111)/NiO dialiri gas amoniak, permukaan Ni/NiO akan mengadsorpsi amoniak, ternyata pada konsentrasi rendah lapisan hidroksil telah terbentuk akibat reaksi antara gas NH<sub>3</sub> dengan NiO sehingga membentuk NiOH dan NH<sub>2</sub>. Lapisan hidroksil yang terbentuk akan meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi amoniak dipermukaan. Mekanisme ini dapat terdeteksi oleh XPS, seperti pada gambar 3, sehingga mekanisme reaksinya dapat dituliskan sebagai berikut :



Perubahan permukaan dapat diamati juga, meskipun tanpa permukaan sedang tidak mendapat perlakuan, karena untuk reaksi yang lambat reaksi biasanya baru muncul setelah adsorpsi selesai, seperti yang diperlihatkan pada gambar 4.



Gambar 4. Evolusi karbon setelah proses adsorpsi (Endang W, 2001:166)

Selama 12 jam, keadaan atom karbon (285 eV) dideteksi setiap 1,5 jam ternyata dalam alat terkontaminasi dengan gas karbon (udara), yang makin lama makin besar kuantitasnya. Menggunakan gambar 4 ini dapat diketahui juga bahwa alat ini tidak semata-mata hanya untuk mengamati proses atau mekanisme adsorpsi, tetapi juga dapat digunakan untuk mengontrol keberadaan pengotor lain dalam reaksi.

## PENUTUP

Berdasarkan kajian dari berbagai referensi, maka disimpulkan spektroskopi fotoelektron yang bersumber pada sinar X-rays (XPS) dapat digunakan untuk mempelajari mekanisme reaksi adsorpsi pada permukaan. Dengan melakukan deteksi sebagai fungsi waktu, maka dapat diketahui perubahan struktur permukaan setiap waktu, sehingga dapat diduga mekanisme yang terjadi. Bila terjadi perubahan lingkungan dalam molekul akibat pembentukan ikatan baru, maka akan terjadi perubahan energi ikatan atau energi pengionan dari atom yang dipengaruhi dan mekanisme reaksi adsorpsi akan terdeteksi.

## DAFTAR PUSTAKA

- E.Laksono, A. Galtayries, C. Argile, P. Marcus, 2003, *Adsorption of NH<sub>3</sub> on Oxygen pre-treated Ni(111)*, Surface Science, 530, 37-54
- E.Laksono, 2001, *Etude de l'interaction de l'ammoniac avec des surfaces de Ni(111) pre-traitées sous oxygene et influence de l'hydroxylation*, These, Universite Paris 6, France
- H.Ma, Y. Berthier, P.Marcus, 1999, *AES, XPS and TDS. Study of the Adsorption and Desorption of NH<sub>3</sub> on ultra-thin Chromium Oxide Films formed on Chromium Single Crystal surface*. Appl. Surface Sci, 153,40
- H.Ma, Y. Berthier, P.Marcus, 2002, *NH<sub>3</sub> Probing of The Surface Acidity of Passive Films on Chromuim*, Corrossion Science, 171-178



Klauber. C., Alvey, M.D and J.T. Yates Jr, 1985, *Adsorption NH<sub>3</sub> on Ni( 110)*. Surf. Sci., 154, 139

Marcus, P. Maurice. V. 2000. *Materials Science and Technology* , edited by M.Schütze, vol 19, London , Willey-VCH, 131-169

M. Kaltchev dan W.T. Tysoe, 1999, *An Infrared Spectroscopy Investigation of Thin Alumina Films: Measurement of Acid Sites and Surface Reactivity*, Surface Science, 430, 29-36

PW. Atkins (terjemahan ). 1999, *Kimia Fisika 2*, Jakarta : Penerbit Erlangga

Roberts M,W., (1991), Evidence for the role of Surface Transients and Precursor States in Determining Molecular Pathways in Surface Reactions”, *Applied Surf. Sci.*, **52**, 133-140