

SINTESIS NANOKATALIS TiO₂ ANATASE DALAM LARUTAN ELEKTROLIT DENGAN METODE SOL GEL

Siti Wardiyati, Adel Fisli dan Saeful Yusuf

Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju - Badan Tenaga Nuklir Nasional
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan
e-mail: siti-war@batan.go.id

Diterima: 26 Agustus 2013

Diperbaiki: 28 Oktober 2013

Disetujui: 10 Januari 2014

ABSTRAK

SINTESIS NANOKATALIS TiO₂ ANATASE DALAM LARUTAN ELEKTROLIT DENGAN METODE SOL GEL. Telah dilakukan sintesis nanokatalis TiO₂ anatase dengan metode sol gel. Sintesis TiO₂ dilakukan dengan cara mereaksikan prekursor titanium klorida (TiCl₄) dengan ammonium hidroksida (NH₄OH) pada suhu 70 °C. Dalam upaya mempersingkat proses pembuatan nanopartikel TiO₂ anatase maka pada penelitian ini ditambahkan larutan elektrolit (NH₄)₂SO₄ yang berguna untuk meningkatkan proses adsorpsi dan desorpsi ion pada perubahan bentuk gel ke partikel. Analisis fasa dilakukan dengan menggunakan *X-Ray Diffractometer (XRD)*, penentuan ukuran partikel menggunakan *Transmission Electron Microscope (TEM)* dan *Particle Size Analyzer (PSA)*. Nilai *energy gap* ditentukan dengan spektrofotometer *UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS)*. Hasil karakterisasi menunjukkan diperolehnya TiO₂ kristalin dengan fasa anatase, ukuran partikel ±10 nm dan nilai *energy gap* 3,26 eV. Hasil uji degradasi pada *methylene blue* menunjukkan bahwa TiO₂ hasil sintesis bersifat foto katalitik.

Kata kunci: Titanium dioksida, Fotokatalis, Semikonduktor, Sol gel

ABSTRACT

SYNTHESIS OF ANATASE TiO₂ NANOCATALYST IN ELECTROLYTE SOLUTION BY SOL GEL METHOD. Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocatalyst by sol-gel method have been performed. The synthesis of TiO₂ has been carried out by reacting the precursor of titanium chloride (TiCl₄) with ammonium hydroxide (NH₄OH) at a temperature of 70 °C. In an effort to shorten the process of making nano-sized TiO₂ anatase, the electrolyte solution (NH₄)₂SO₄ was added into reactor to improve adsorption and desorption processes of ions in the gel to the particle shape changes. The phase identification was performed by using *X-Ray Diffractometer (XRD)*. Particle size is determined by using *Transmission Electron Microscope (TEM)* and *Particle Size Analyzer (PSA)*. The value of the energy gap is determined by using *UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS)*. The characterization results showed that the crystal structure of TiO₂ was anatase, with the particle size of ± 10 nm and the energy gap value of 3.26 eV. Based on the photocatalyst test, it is showed that the synthesized of TiO₂ has photocatalytic properties.

Keywords: Titanium oxide, Photocatalyst, Semiconductor, Sol gel

PENDAHULUAN

Titanium dioksida (TiO₂) merupakan bahan semikonduktor yang digunakan sebagai fotokatalis, sel surya, sensor biologis dan gas, serta pigmen cat [1]. Diantara semikonduktor yang ada, TiO₂ merupakan semikonduktor yang banyak digunakan karena tidak beracun (*non toxic*), memiliki stabilitas termal cukup tinggi, tahan korosi, dan ketersediaan di

alam melimpah, sehingga harganya relatif murah [2]. Sebagai bahan fotokatalis, TiO₂ anatase telah memperlihatkan kinerja yang baik dalam mendegradasi berbagai polutan organik dalam air seperti pestisida dan pelarut organik [3], zat pewarna tekstil [4], bahkan dapat digunakan untuk membunuh mikroba dalam air [5].

Katalis TiO₂ memiliki 3 jenis struktur kristal yaitu *anatase*, *rutile* dan *brookite*. Struktur kristal *rutile* dan *anatase* cukup stabil dan fasa ini biasa digunakan sebagai bahan fotokatalis. Secara fotokatalitik, struktur *anatase* menunjukkan aktivitas yang lebih baik dari segi kereaktifan dibandingkan dengan struktur *rutile* [6]. Struktur *anatase* memiliki luas permukaan serbuk yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan struktur *rutile* [7]. Selain itu *band gap energy anatase* lebih besar daripada *rutile* sehingga memiliki aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi [8].

Ada beberapa metode pembuatan TiO₂, diantaranya adalah metode presipitasi [9], mikro emulsi, sonokimia [1], sol gel [8,10] dan hidrotermal [6]. Pada sintesis TiO₂ dengan metode sonokimia [1], TiO₂ yang diperoleh memiliki ukuran partikel sekitar 20 nm. Kelemahan metode ini adalah distribusi ukuran partikelnya tidak merata. Sintesis TiO₂ *anatase* dengan metode hidrotermal telah dilakukan dengan cara melakukan kalsinasi TiO₂ *rutile* (ukuran mikrometer) pada suhu tinggi (500 °C hingga 800 °C) [11]. Hasil yang diperoleh adalah TiO₂ *anatase* dengan ukuran partikel 380 nm hingga 565 nm. Metode ini biayanya relatif mahal karena diperlukan pemanasan lama (50 jam) dan ukuran partikel yang dihasilkan masih terlalu besar. Sintesis nanopartikel TiO₂ secara sol gel dengan prekursor titanium (IV) isopropoxide (TTIP) [10] menghasilkan nanokristalin TiO₂, yang terbentuk setelah dilakukan kalsinasi pada suhu 450°C selama 2 jam.

Diantara ketiga metode tersebut, sol gel merupakan metode yang lebih baik karena selain prosesnya sederhana dan murah, TiO₂ yang dihasilkan dapat berukuran nanometer. Namun sintesis TiO₂ dengan metode sol gel ini perlu dikaji lagi untuk mendapatkan proses yang lebih singkat dan cepat. Dalam upaya mempersingkat proses pembuatan nanopartikel TiO₂ *anatase*, pada penelitian ini ditambahkan garam (NH₄)₂SO₄ untuk meningkatkan proses adsorpsi dan desorpsi ion OH⁻ atau proton (H⁺) pada perubahan bentuk gel Ti(OH)₄ ke partikel TiO₂ *anatase* [12]. Dengan penambahan garam (NH₄)₂SO₄ diharapkan selain dapat mempersingkat waktu juga menghemat biaya, karena tidak diperlukan proses kalsinasi untuk mendapatkan nanopartikel TiO₂ *anatase*. Nanopartikel TiO₂ yang diperoleh juga diuji unjuk kerjanya sebagai katalis.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah TiCl₄ (Aldrich) sebagai prekursor, garam NH₄SO₄, NH₄OH, *methylene blue*, NaOH dan H₂SO₄ dan air demin.

Sedangkan peralatan yang digunakan untuk sintesis TiO₂ adalah reaktor sintesis berupa gelas *beaker* yang dilengkapi dengan *water bath*, pompa peristaltik, *over head stirrer*, *shaker* yang dilengkapi dengan lampu

Ultra Violet (UV), dan peralatan umum laboratorium. Peralatan karakterisasi yang digunakan adalah *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Transmission Electron Microscopy (TEM)*, *Particle Size Analyzer (PSA)*, *UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy* dan spektrofotometer *Ultra Violet Visible (UV-Vis)*.

Cara Kerja

Sintesis TiO₂ secara sol gel dilakukan di Laboratorium Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju (PSTBM) BATAN Serpong menggunakan reaktor katalis berupa gelas beaker yang dilengkapi dengan *water bath* dan pengaduk *overhead* serta pemanas. Sintesis TiO₂ dilakukan dengan cara mereaksikan larutan TiCl₄ dengan NH₄OH pada suhu 70 °C dan kecepatan pengadukan ± 300 rpm. Sebelum larutan TiCl₄ direaksikan dengan NH₄OH, ditambahkan larutan (NH₄)₂SO₄ 0,5 M terlebih dahulu [12]. Hasil reaksi berupa gel, dipisahkan dan dicuci dengan air demin untuk menghilangkan ion klor, selanjutnya gel didispersikan kedalam larutan etanol untuk menghilangkan air dan mengurangi aglomerasi selama proses pengeringan. TiO₂ yang dihasilkan kemudian dikeringkan pada suhu 60 °C selama 48 jam. Serbuk TiO₂ hasil sintesis dikarakterisasi untuk mengetahui fasa yang terbentuk, ukuran partikel TiO₂, dan absorbansi TiO₂.

Besarnya *energy gap* TiO₂ ditentukan dari data absorbansi hasil pengukuran spektrofotometer *UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopic*, menggunakan metode *Tauc Plot*. Metode *Tauc Plot* adalah suatu metode yang digunakan untuk penentuan *energy gap* dengan persamaan (1) [13,14]

$$(ah\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots (1)$$

Dimana:

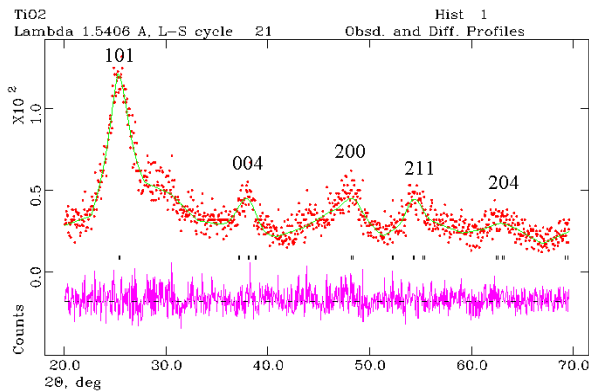
- h = Konstanta Plank = 6,626 x 10⁻³⁴ Joules detik
- ν = Frekuensi vibrasi
- a = Koefisiensi absorpsi
- E_g = *Energy gap*
- A = Konstanta proposional
- n = Sifat alami transisi sampel TiO₂, n = 2 [13]

Serbuk TiO₂ hasil sintesis yang telah diketahui fasa, ukuran dan besarnya *energy gap* selanjutnya diuji sifat katalitiknya menggunakan larutan *methylene blue*. Kondisi operasi uji katalitik dilakukan pada konsentrasi *methylene blue* 10 mg/L, pH larutan 3,0, jumlah TiO₂ 100 mg, dan waktu kontak bervariasi (1 jam, 2 jam, 3 jam dan 4 jam). Untuk mengetahui apakah penurunan konsentrasi *methylene blue* terjadi karena proses katalitik atau absorpsi, dilakukan uji degradasi *methylene blue* tanpa penyinaran lampu (gelap). Penentuan konsentrasi *methylene blue* dilakukan menggunakan alat spektrometer *UV-Vis*

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Fasa TiO₂ dengan XRD

Pada Gambar 1 ditunjukkan hasil *refinement* pola difraksi sinar-X sampel TiO₂ hasil sol gel menggunakan perangkat lunak *General Structure Analysis System (GSAS)*. Berdasarkan hasil identifikasi fasa, diperoleh bahwa sampel merupakan fasa tunggal dari TiO₂ sesuai dengan hasil penelitian sebelumnya [15].



Gambar 1. Pola difraktogram TiO₂ hasil sintesis secara sol-gel dengan prekursor TiCl₄

Hasil *refinement* ini menghasilkan kualitas *fitting* sangat baik dengan faktor R (χ^2) yang sangat kecil yaitu 1,037. Parameter struktur, faktor R (*criteria of fit*) dan faktor χ^2 (*goodness of fit*) ditunjukkan dalam Tabel 1. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X tersebut menunjukkan bahwa sampel merupakan TiO₂ dengan fasa *anatase*.

Tabel 1. Parameter struktur, faktor R dan χ^2 Spesifikasi TiO₂ hasil sintesis

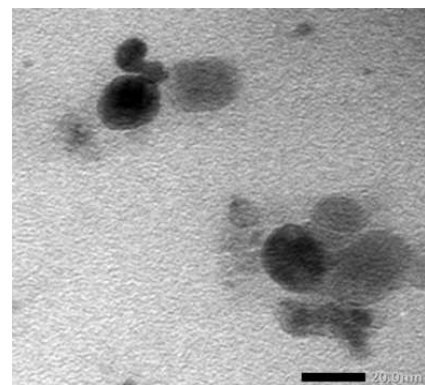
Spesifikasi TiO ₂ hasil sintesis	
Fasa TiO ₂ (<i>Anatase</i>)	
Grup ruang (<i>space group</i>) : I 41/a m d (141),	
Sistem kristal : Tetragonal	
$a = b = 3.844(2) \text{ \AA}$ dan $c = 9.495(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
$V = 140.3(1) \text{ \AA}^3$ dan $\rho = 3.794 \text{ gr.cm}^{-3}$	
Factor R	$\frac{wR_p = 16.36}{R_p = 12.60} \quad \chi^2 \text{ (chi-squared)} = 1.037$

Dari data XRD yang diperoleh menunjukkan bahwa hasil percobaan ini lebih baik dari penelitian sebelumnya [10], karena TiO₂ yang dihasilkan sebelum dilakukan kalsinasi telah berbentuk kristal, meskipun belum sempurna kristal yang melalui tahap kalsinasi. Hal ini membuktikan bahwa penambahan garam (NH₄)₂SO₄ dapat mempercepat pembentukan kristal *anatase*. Hal ini dikarenakan garam tersebut akan menghambat pembentukan inti TiO₂ dengan meningkatkan proses adsorpsi OH⁻ untuk penyempurnaan embrio sehingga diperoleh TiO₂ kristal (*anatase*) [16]. Proses pembentukan kristal TiO₂ pada metode sol gel terjadi pada perubahan bentuk dari gel Ti(OH)₄ ke partikel TiO₂. Pembentukan partikel ini terjadi karena proses adsorpsi dan desorpsi ion OH⁻ atau

proton (H⁺) selama proses transformasi padatan. Proses adsorpsi dan desorpsi ion ini meningkat dengan hadirnya larutan elektrolit yang bersifat *inert* seperti (NH₄)₂SO₄ [12] dan NaClO₄ [16].

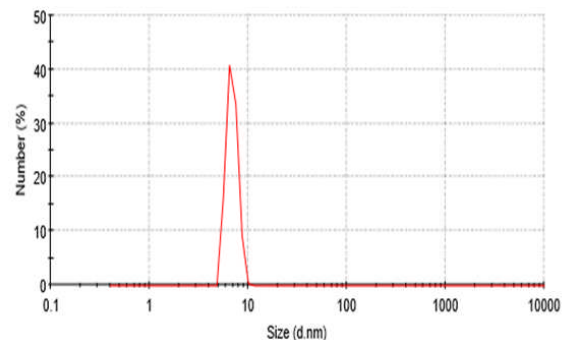
Karakterisasi Ukuran Partikel TiO₂ Menggunakan TEM dan PSA

Titanium dioksida yang telah diketahui struktur kristalnya selanjutnya dikarakterisasi menggunakan TEM untuk mengetahui ukuran partikel, kristalin dan sifat aglomerasi dari bahan tersebut. Strukturmikro TiO₂ hasil karakterisasi ditunjukkan pada Gambar 2. Pada Gambar 2 terlihat bahwa TiO₂ hasil sintesis mempunyai ukuran yang sangat kecil yaitu sekitar 10 nm hingga 20 nm.



Gambar 2. Strukturmikro TiO₂ hasil sintesis secara Sol- Gel dengan prekursor TiCl₄

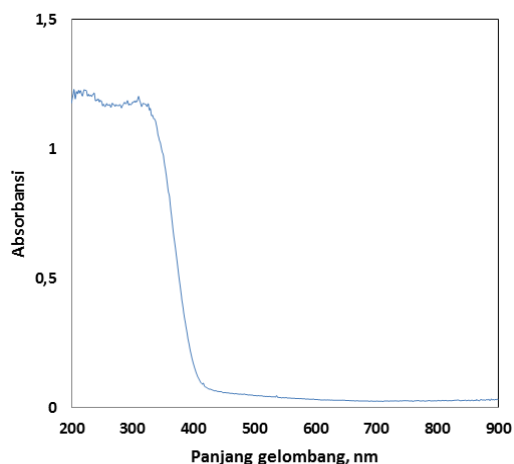
Hasil pengamatan ukuran partikel tersebut di atas diperkuat dengan hasil pengukuran partikel TiO₂ menggunakan PSA yang ditunjukkan pada Gambar 3. Dari data pengamatan dan pengukuran tersebut diperoleh ukuran partikel TiO₂ hasil sintesis berkisar 7 nm hingga 10 nm.



Gambar 3. Distribusi ukuran partikel TiO₂ hasil sintesis secara Sol-Gel dengan prekursor TiCl₄

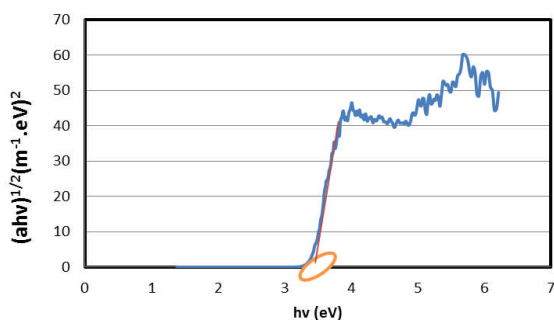
Pengukuran Absorbansi TiO₂ dengan UV-Vis DRS

Pengukuran absorbansi TiO₂ menggunakan UV-Vis DRS dilakukan pada daerah UV dengan kisaran panjang gelombang 300 nm hingga 500 nm. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Absorbansi TiO₂ hasil sintesis dengan menggunakan UV-Vis DRS

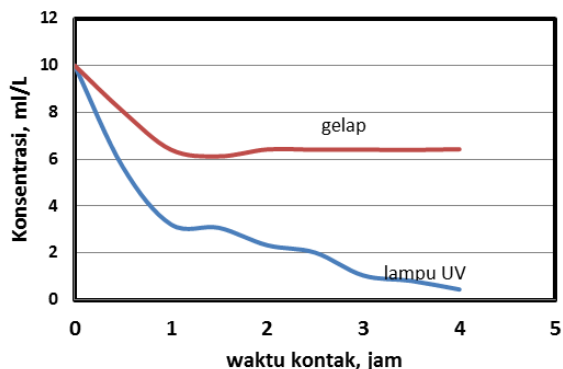
Dari data absorbansi di atas dapat dihitung nilai $(ah\nu)^{1/2}$ menggunakan Persamaan (1), dan selanjutnya dibuat grafik $(ah\nu)^{1/2}$ terhadap $h\nu$ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5. Besarnya nilai *energy gap* adalah titik potong antara garis lurus (warna merah) pada kurva dengan garis horizontal ($h\nu$). Nilai *energy gap* tersebut dapat ditentukan dari persamaan garis lurus $Y = ax + b$ yang terbentuk, dengan nilai *energy gap* merupakan tangent dari persamaan garis lurus tersebut yang nilainya merupakan perbandingan b/a , dengan konstanta a merupakan kemiringan garis dan b merupakan titik potong garis dengan sumbu- y . Dari hasil perhitungan diperoleh persamaan garis lurus $Y = 74,683 X - 243,57$ dengan regresi linier 0,974. Menggunakan persamaan ini diperoleh besarnya *energy gap* TiO₂ hasil sintesis adalah 3,26 eV. Nilai *energy gap* TiO₂ tersebut merupakan *energy gap* TiO₂ jenis anatase [17,18].



Gambar 5. Grafik $(ah\nu)^{1/2}$ terhadap $h\nu$ TiO₂ hasil sintesis

Uji Fotokatalitik

Untuk mengetahui sifat fotokatalis TiO₂ hasil sintesis dilakukan uji degradasi terhadap *methylene blue*. Penentuan konsentrasi *methylene blue* dilakukan menggunakan alat spektrometer UV-Vis Lambda 25. Hasil percobaan uji degradasi dalam keadaan gelap dan menggunakan lampu UV ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Uji degradasi *methylene blue* oleh TiO₂ tanpa dan dengan lampu UV terhadap waktu kontak

Pada Gambar 6, terlihat adanya penurunan konsentrasi *methylene blue* menggunakan sinar dan tidak (gelap). Pada penggunaan lampu UV terjadi penurunan konsentrasi hingga mendekati 100 % untuk waktu penyinaran 4 jam, sedangkan pada keadaan gelap dan waktu kontak 4 jam penurunan konsentrasi kurang dari 40 %. Dari data tersebut menunjukkan bahwa TiO₂ hasil sintesis bersifat fotokatalitik dan absorpsi.

Dari data hasil pengamatan di atas menunjukkan bahwa sintesis TiO₂ dalam larutan elektrolit dengan metode sol gel dapat mempersingkat proses (tanpa melalui tahap kalsinasi). Meskipun tanpa kalsinasi TiO₂ yang dihasilkan telah berbentuk kristal walaupun tidak sempurna kristal yang melalui tahap kalsinasi, ukuran partikel yang dihasilkan relatif kecil yaitu sekitar 7 nm hingga 10 nm dan bersifat fotokatalitik.

KESIMPULAN

Hasil percobaan sintesis nanokatalis TiO₂ anatase dalam larutan elektrolit dengan metode sol gel menggunakan prekursor TiCl₄ diperoleh nanopartikel TiO₂ fasa anatase dengan ukuran partikel ± 10 nm, dan nilai *energy gap* 3,26 eV. Penambahan garam (NH₄)₂SO₄ pada proses sintesis TiO₂ secara sol gel terbukti dapat mempercepat proses pembentukan kristal TiO₂, meski tanpa perlakuan kalsinasi. Dari hasil uji degradasi terbukti bahwa TiO₂ hasil sintesis bersifat fotokatalitik dan absorpsi.

UCAPAN TERIMAKASIH

Dengan tertulisnya makalah ini peneliti mengucapkan terima kasih kepada Drs. Wisnu Ari Adi M.Si., Drs. Bambang Sugeng, Dra Grace Tj. Sulungbudi M.Sc. dan semua pihak yang telah membantu penelitian hingga selesainya makalah ini. Penelitian ini dibiayai oleh DIPA PTBIN BATAN tahun 2013 dengan judul “Pengembangan bahan berstruktur nano berbasis besi katalis untuk pengolahan limbah”.

DAFTAR ACUAN

- [1]. G.E. Timuda, A. Maddu dan Irwansyah. "Sintesis partikel Crystalline TiO₂ untuk aplikasi Sel Surya menggunakan metoda Sonokimia." *Prosiding Pertemuan Ilmiah XXIVHFI Jateng*, Semarang 10 April, 2010, pp. 104-09.
- [2]. S. Kesthappan. "Polypropylene/metal oxide nano composite: fiber spinning and evaluation". Thesis, chapter 5 : Synthesis, characterization and antibacterial properties of Titanium dioxide nanopartikel, Cochin University of Science and Technology , India May 2012.
- [3]. Zilfa, H. Suryani, Safni dan N. Jamarun. "Degradasi senyawa permetrin secara fotolisis dengan TiO₂ - anatase sebagai katalis," *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Vol. 11, No. 2, pp. 107-111, Februari 2010.
- [5]. N. Bharat, Patil, D.B. Naik and V.S. Shrivastava. "Treatment of textile dyeing and printing wastewater by semiconductor photocatalysis." *Journal of Applied Science in Enviromental Sanitation*, Vol.5, No.3, pp. 309-316, 2010.
- [6]. M. Melemen, D. Stamatakis, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, N. Kalogerakis. "Disinfection of Municipal Wastewater by TiO₂ Photocatalysis with UV-A, Visible and Solar Irradiation and Bdd electrolysis." *GlobalNest Journal*, Vol.11, No.3, pp. 357-363, 2009.
- [7]. C. Su, Hong B.Y, Tseng C.M. Sol - Gel preparation and photocatalysis of titaniumdioxide, *Catalysis Today* 96, pp.119-126, 2004.
- [8]. M. Abdullah, Pengantar Nanosains, Bandung: Penerbit, 2009.
- [9]. S. Valencia, J.M. Marin and G Restrepo, "Study of the Band gap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol gel Method and a Hydrothermal Treatment," *The Open Materials Science Journal*, Vol. 4, pp. 9-14, 2010.
- [10]. D.S. Seo and H. Kim, "Synthesis and caharacterization of TiO₂ nanocrystalline powder prepared by homogeneous precipitation using urea." *J. Mater. Res.*, Vol 18, No. 3, pp. 571-577, 2003.
- [11]. R. Vijayalaxmi and V. R. Dran. "Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods." *Archive of Apllied Science Research*, Vol. 4, No. 2, pp. 1183-1190, 2012.
- [12]. Sugiarti dan Marlia, "Sintesis TiO₂ dengan Metode Hidrothermal dan Karakterisas." Skripsi Institut Pertanian Bogor, Bogor, 2012.
- [13]. M.J.G. Salazar. "Development and Application of titanium dioxide coated magnetic particles for photocatalytic oxidation of aqueous phase organic pollutant" Doktor Dissertation, aus Santiago de Chile, Berlin, 2010.
- [14]. Shimadzu "Measurements of Band gap in Compound Semiconductors, Spectrophotometric Analysis." www2.shimadzu.com/applications/UV/VIS, [April 03, 2013].
- [15]. Y.Dharma, Aniruddhapisal. "Simple method of measuring the band gap energy value of TiO₂ in powder form using a UV/Vis/NIR Spectrometer", Application note UV/Vis/NIR Perkin Elmer. www.perkinelmer.com/.../appuvvisnirmeasurebandgapenergyvalue, [April 03, 2013].
- [16]. M. Horrn, C. F. Schwerdtfeger, E. P. Megaher. "Refinement of the structure of anatase at several temperatures Sample: T = 25 C Locality: Legenbach quarry, Binnatal, Switzerland", *Zeitschrift fur Kristallographie* 136, (1972) 273-281
- [17]. T. Sugutomo and X. Zhou. "Synthesis of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles by the Sol-Gel Method 2. Adsorption of H⁺ ions to Ti(OH)₄ Gel and TiO₂ particle." *Journal of Colloid and Interface Science*, 252, pp. 347-353, 2002.
- [18]. L. Amylinsebigler, Guangquanlu, T. Jonh, Yates, JR. "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces, rinciples, Mechanisme And Selected Result." *Chem. Rev.* 95, pp.735-758, 1995.