

Pengaruh CaCl_2 Terhadap Ukuran Partikel Nanotitania Dari Titanium Isopropoksida

Johar Sitohang¹, Posman Manurung¹, dan Rudy Situmeang²

¹Jurusan Fisika FMIPA Unila, ²Jurusan Kimia FMIPA Unila
Jl. Sumantri Brojonegoro 1, Bandar Lampung 35144
Email: joharsitohang99@yahoo.co.id

Diterima (11 Maret 2015), direvisi (12 Maret 2015)

Abstract. In this study the synthesis and characterization of nanotitania (TiO_2) was carried out by sol-gel method. Titanium isopropoxide (TTIP) and CaCl_2 was mixed with methanol. The addition of CaCl_2 was varied by 0,06; 0,08; 0,10; 0,11 and 0,12 M respectively. The calcinations is set at 400°C for 10 hr. Characterization by Transmission Electron Microscopy (TEM) to look at the size of the nanoparticles. TEM showed that the particle size is in the range of 15 to 23 nm. The average size of whole sampel is 18,52 nm.

Keywords. TiO_2 , CaCl_2 , sol-gel, TEM.

Abstrak. Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi nanotitania (TiO_2) dengan metode sol-gel. Titanium isopropoksida (TTIP) dan CaCl_2 dicampur dengan methanol. Desain mikrostruktur dilakukan dengan variasi CaCl_2 adalah masing-masing 0,06; 0,08; 0,10; 0,11; 0,12 M. Kalsinasi dilakukan pada 400°C selama 10 jam. Karakterisasi dilakukan dengan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) untuk melihat ukuran partikel. Hasil analisis TEM menunjukkan ukuran partikel berada dalam kisaran 15 sampai 23 nm. Secara umum, ukuran rata-rata partikel adalah 18,52 nm.

Kata kunci. TiO_2 , CaCl_2 , sol-gel, TEM.

PENDAHULUAN

Nanopartikel saat ini menjadi perhatian para peneliti karena pengembangan material dalam skala nano dapat meningkatkan sifat fisik, mekanik dan kimia suatu material tanpa harus merusak struktur atomnya (Harahap, 2012). Nanopartikel memiliki ukuran partikel dengan kisaran 1–100 nm. Disamping itu, nanopartikel juga memiliki reaktivitas yang jauh lebih tinggi karena atom-atomnya mempunyai peluang lebih besar untuk berinteraksi dengan material lain (Saxton, 2007). Hal ini juga berlaku dalam pengembangan untuk nanopartikel titanium dioksida (TiO_2). Dilihat dari struktur, sifat fisik dan kimia, TiO_2 merupakan nanomaterial yang bersifat

semikonduktor yang dapat menghantar listrik dan memiliki kerapatan yang rendah.

TiO_2 mempunyai tiga macam struktur kristal, yaitu anatase, rutil, dan brookit (Fujishima *et al.*, 1999). Fasa anatase memiliki luas permukaan yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil dibanding rutil. Fasa anatase mulai terbentuk pada rentang suhu $400\text{--}650^\circ\text{C}$ dan cenderung bertransformasi menjadi rutil pada suhu 915°C (Afrozi, 2010). Sementara struktur kristalnya bersifat orthorombik pada fasa brookit menyebabkan sulit untuk dipreparasi sehingga biasanya kristal pada fasa rutil dan anatase yang umum digunakan untuk berbagai aplikasi industri.

Pengembangan bahan TiO_2 sampai pada skala nanoteknologi dengan pemanfaatan bahan fotokatalis (Seery *et al.*, 2007), katalis (Pelaez *et al.*, 2010) dan disentisasi zat warna dengan sel surya (O'regan and Gratzel, 1991). Pengaplikasian ini tidak hanya bergantung pada sifat TiO_2 itu sendiri tetapi juga dengan memodifikasi bahan TiO_2 dan interaksinya dengan lingkungan (Chenet *et al.*, 2007).

Penelitian Eiden-Assman *et al.*, (2004) pembuatan TiO_2 dengan mempreparasi $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, variasi KCl, NaCl, CsCl, LiCl yang dilarutkan dalam ethanol dengan metode sol-gel. Pemanfaatan kekuatan ion dapat merubah struktur hingga berskala nano.

Secara umum sintesis TiO_2 dihasilkan melalui proses sol-gel, metode mikroemulsion (Hsieh *et al.*, 2008) dan metode presipitasi (Parida *et al.*, 2009). Namun, pembuatan TiO_2 lebih mudah dilakukan dengan proses sol-gel. Pemakaian metode ini didasari dengan peralatan yang sederhana, biaya lebih murah dan proses sintesis yang homogen dibanding dengan metode yang lain.

Pada penelitian ini dilakukan pengaruh konsentrasi CaCl_2 terhadap ukuran partikel TiO_2 dari TTIP. Adapun konsentrasi CaCl_2 sekitar 0,06; 0,08; 0,10; 0,11; 0,12 M. Variasi konsentrasi CaCl_2 untuk mengetahui parameter-parameter dalam mempreparasi dalam berbagai bahan nanomaterial terutama TiO_2 . Peranan ion pada permukaan TiO_2 yang sangat dipengaruhi oleh perbandingan konsentrasi ion CaCl_2 terhadap matrik TTIP dan pengaturan suhu kalsinasi.

METODE PENELITIAN

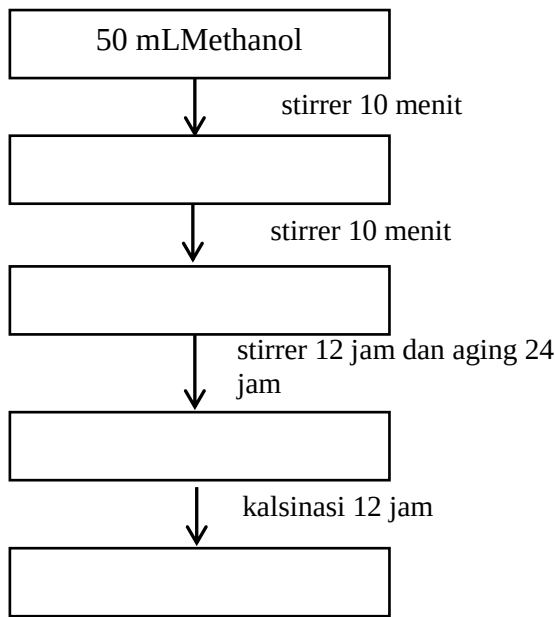
Modifikasi struktur dan ukuran nanopartikel dilakukan dengan metode sol-gel. TTIP digunakan sebagai prekursor TiO_2 sedangkan CaCl_2 dan Methanol digunakan sebagai katalis dan pelarut. Proses awal pembuatan larutan CaCl_2 dengan

perhitungan molaritas. Perhitungan molaritas ini dengan menimbang padatan CaCl_2 dan melarutkan dengan aquades sampai batas meniskus labu ukur 50 mL. Adapun konsentrasi CaCl_2 dalam penelitian ini adalah 0,06; 0,08; 0,10; 0,11; 0,12 M. Setelah itu pembuatan larutan methanol 50 mL lalu mencampurkan CaCl_2 sebanyak 200 μL kemudian di stirrer selama 10 menit dengan magnetik stirrer. Tahap selanjutnya, pencampuran TTIP kedalam campuran methanol dan CaCl_2 sebanyak 1 mL dan distirrer selama 12 jam. Setelah itu dilakukan dibiarkan selama 24 jam.

Untuk melihat hasil pengendapan, penguapan larutan dengan oven pada suhu titik didih methanol $64,7^\circ\text{C}$ sampai terbentuk endapan-endapan besar. Setelah itu, hasil penguapan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 12 jam. Adapun proses kalsinasi dengan pemanasan sampel sampai temperatur 200°C dengan laju temperatur $5^\circ\text{C}/\text{menit}$ selama 1 jam. Kemudian temperatur dinaikkan sampai 400°C dengan penahanan suhu 10 jam.

Tahapan proses sol-gel dalam penelitian ditunjukkan pada **Gambar 1**. Sementara itu, untuk melihat ukuran partikel TiO_2 dikarakterisasi dengan *Transmission electron microscopy* (TEM). Uji TEM sangat perlu dilakukan untuk mengetahui struktur kristal yang memberi kontribusi pada karakteristik material tersebut dan kandungan spesimennya. Dengan memiliki resolusi tinggi hingga 0,1 nm (1 Armstrong) menunjukkan alat ini dapat membantu pengembangan material dalam mengamati struktur kristal atau ukuran partikel yang lebih baik.

Seperti namanya, TEM menggunakan berkas elektron energi tinggi yang melewati spesimen membentuk gambar. Elektron difokuskan dengan lensa elektromagnetik dan gambar diamati pada layar fluorescent atau dilayar monitor. Selain energi kinetik



Gambar 1. Tahapan proses sol-gel dalam pembuatan nano TiO₂

elektron yang tinggi, Sampel yang tipis menyebabkan berkas elektron menembus bagian lunak dari sampel. berkas elektron tidak dapat menembus bagian keras dari sampel sehingga berkas elektron yang tertangkap merupakan bayangan dari partikel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses sintesis nanotitania yang dilakukan dengan metode sol-gel yaitu mencampurkan methanol dengan CaCl₂ dan TTIP. Pelarut methanol yang digunakan untuk melarutkan TTIP sehingga proses pembentuka hidroksida yang kemudian menjadi padatan oksida berlangsung lebih lambat. Larutan CaCl₂ ini berfungsi untuk menjaga agar proses hidrolisis berlangsung lebih lambat, sehingga kontrol terhadap pertumbuhan kristal dapat dilakukan. Pada saat larutan CaCl₂ dan methanol di aduk selama 10 menit, didapatkan campuran tak berwarna. Namun, setelah dimasukkan TTIP sebanyak 1 mL, larutan akan mendapatkan sol putih keruh seperti pada **Gambar 2**.



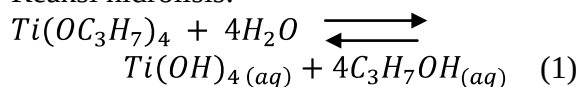
Gambar 2. Hasil preparasi TiO₂ dengan pelarutan CaCl₂, methanol, dan TTIP

Urutan botol kiri sampai kanan menunjukkan konsentrasi CaCl₂ 0,06; 0,08; 0,10; 0,11; 0,12 M. Pada **Gambar 2** menunjukkan adanya perubahan warna.

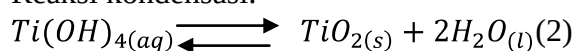
Adapun perubahan warna pada konsentrasi CaCl₂ 0,06 M sangat terlihat putih pekat, tetapi dengan semakin bertambahnya CaCl₂ (0,08; 0,10; 0,11 dan 0,12 M) yang digunakan maka perubahan warnanya semakin menurun menjadi putih bening. Konsentrasi CaCl₂ yang semakin besar dapat lebih banyak mengikat molekul-molekul TTIP dan memperkecil ukuran partikelnya sehingga proses terjadinya degradasi warna meningkat.

Interaksi pelarut dengan molekul TTIP yang sangat kuat memungkinkan dapat mempercepat proses hidrolisis atau meminimalisir pembentukan agregat Ti(OC₃H₇)₄ sehingga partikel yang diharapkan semakin kecil. Proses reaksi hidrolisis dan kondensasi pada reaksi prekursor TTIP dapat terlihat pada persamaan 1 dan 2.

Reaksi hidrolisis:



Reaksi kondensasi:



Langkah berikutnya larutan TiO_2 diuapkan menggunakan oven pada suhu 65°C selama 6 jam. Pada saat penguapan ini menunjukkan warna serbuk : 160 kekuningan yang diperkirakan met dan aquades mulai menghilang. Untuk memurnikan TiO_2 dikalsinasi pada suhu 400°C dengan mulai terbentuk oksidanya dan menghilangkan produk-produk gas (methanol, CaCl_2 dan kadar uap air) yang terbentuk dari proses sebelumnya (Pinna,1998). Hasil kalsinasi dapat ditampilkan pada **Gambar 3**.

Gambar 3.menunjukkan sampel TiO_2 memiliki serbuk berwarna putih dan bercahaya. Dalam penelitian Force and Lynd (1984) mengatakan bahwa titanium merupakan logam putih yang sangat bercahaya yang memiliki berat jenis rendah serta memiliki resistansi korosi yang tinggi. Dalam mengetahui ukuran partikel TiO_2 , sebelumnya dilakukan penggerusan padatan TiO_2 sampai terbentuk bubuk halus yang berwarna putih.

Ukuran partikel TiO_2 dapat diidentifikasi dengan karakterisasi TEM. Hasil analisis TEM TiO_2 dengan CaCl_2 konsentrasi 0,06; 0,08; 0,10; 0,11; 0,12 M ditunjukkan pada **Gambar 4**.

Hasil analisis TEM serta pengukuran partikel disajikan dalam **Gambar 4** yang menunjukkan bahwa, sampel terdiri dari partikel dengan bentuk dan ukuran yang berbeda. Dalam gambar diatas dapat dilihat adanya 20 partikel dengan bentuk dan ukuran yang berbeda.

Pengukuran partikel dengan cara menarik sebuah garis vertikal. Panjang dari garis yang diukur kemudian dirataratakan lalu dibandingkan dengan panjang skala dan dikali dengan nilai skala yang digunakan. Perhitungan ukuran partikel ini dilakukan dari setiap sampel TEM. Misal untuk perhitungan partikel:

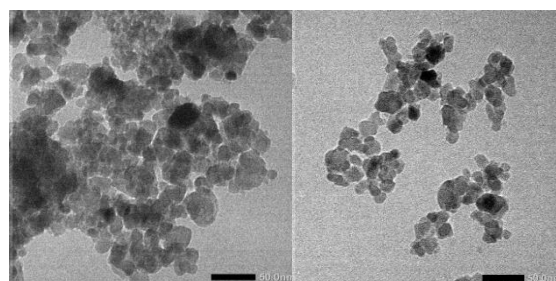
$$D = \frac{1,4 \text{ cm}}{1,5 \text{ cm}} \times 50 \text{ nm} = 46,67 \text{ nm}$$

Cara yang sama dilakukan untuk menghitung ukuran partikel lainnya.

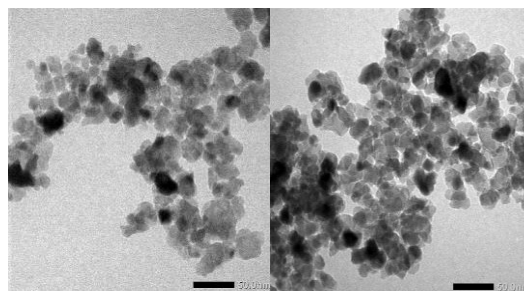
Berdasarkan perhitungan rata-rata ukuran partikel disajikan dalam **Tabel 1** dengan semua sampel TEM pada **Gambar 4**.



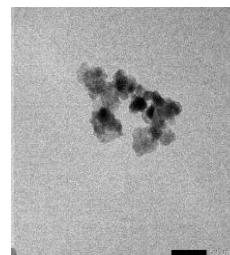
Gambar 3.Hasil kalsinasi TiO_2 pada suhu 400°C



Gambar 4. Ukuran Partikel TiO_2 dengan konsentrasi CaCl_2 (a) 0,06 M dan (b) 0,08 M



Gambar 4. Ukuran partikel TiO_2 dengan konsentrasi CaCl_2 (c) 0,10 M dan (d) 0,11M



Gambar 4.Ukuran partikel TiO_2 dengan konsentrasi CaCl_2 (e) 0,12 M

Tabel 1. Rata-rata ukuran partikel TiO₂

Konsentrasi CaCl ₂ (M)	Ukuran Partikel (nm)
0,06	18,92
0,08	15,67
0,10	19,75
0,11	15,67
0,12	22,59

Tabel 1 menunjukkan rata-rata ukuran partikel kelima sampel TiO₂ yang disintesis dengan menggunakan CaCl₂ dan methanol pada konsentrasi yang berbeda dapat dilihat dari hasil analisis TEM bahwa ukuran partikel sampel TiO₂ dapat mempengaruhi partikelnya. Hal ini dapat dilihat pada sampel TiO₂ dengan konsentrasi CaCl₂ 0,06 M memiliki rata-rata ukuran partikel 18,92 nm, konsentrasi CaCl₂ 0,08 M memiliki rata-rata ukuran partikel 15,67 nm serta konsentrasi CaCl₂ 0,10; 0,11; 0,12 M memiliki rata-rata ukuran partikel sebesar 19,75; 15,67; 22,59 nm. Hasil yang cukup baik karena rata-rata semua ukuran telah mempunyai ukuran pada skala nano. Namun, pengaruh konsentrasi CaCl₂ dalam penelitian ini tidak terlalu mempengaruhi ukuran partikel. Rata-rata ukuran partikel dari seluruh konsentrasi menunjukkan 18,52 nm.

KESIMPULAN

Sintesis nanotitania dapat dilakukan dengan proses sol-gel dari bahan awal methanol, Prekursor TTIP dan CaCl₂ dengan konsentrasi 0,06; 0,08; 0,10; 0,11; dan 0,12 M. Hasil analisis nanostruktur dengan menggunakan TEM menunjukkan sampel dengan suhu kalsinasi 400°C memiliki rata-rata ukuran butir partikel TiO₂ kisaran 18–23 nm.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Laboratorium dan Laboran Kimia Anorganik dan Fisik Jurusan Kimia FMIPA Unila untuk fasilitas laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

- Afrozi, A. S., 2010. Sintesis dan Karakterisasi Katalis Nanokomposit Berbasis Titania untuk Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air. *Tesis*. Jakarta: Fakultas Teknik. Universitas Indonesia, hal.31.
- Chen., Xiaobo and Samuel S.M. 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials: Syntesis, Properties, Modifications and Applications. *Chemical Reviews*. 107. p.2891-2959.
- Eiden-Assmann, S., Widoniak, J., and Maret, G., 2004. Synthesis and Characterization of Porous and Nonporous Monodisperse Colloidal TiO₂ Particles. *Journal Chemistry of Materials*, Vol. 16. p. 6-11.
- Force, E. R. and Lynd, L.E., 1984. Titanium-Mineral Resources of the United States: Definition and Documentation: U.S. *Geological Survey Bulletin*, Vol. 11. p. 1558-1563.
- Fujishima, A, K. Hashimoto, T., Watanabe., 1999. *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*. Books. BKC.inc. Japan. p 176.
- Harahap, Y., 2012. Preparasi dan Karakterisasi Nanopartikel Kitosan dengan Variasi Asam. *Skripsi*. Universitas Indonesia. hal 7-8.
- Hsieh, C.S., Zhu, H., Wei, T.Y., Chung, Z.J., Yang, W.D., and Ling, Y.H.,

2008. Applying the Experimental Statistical Method to Deal the Preparatory Conditions of Nanometric-sized TiO_2 Powders from a Two-emulsion Process. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 28. p. 1177–1183.
- O'regan, B and Grätzel, M., 1991. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films. *Nature*, vol. 353. P. 737 – 740.
- Parida, K.M. and Naik, B., 2009. Synthesis of Mesoporous $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ Spheres by Template Free Homogeneous Coprecipitation Method and Their Photo-catalytic Activity under Visible Light Illumination. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 333: 269–276.
- Pelaez, M., Falaras, P., Likodimos, V., Kontos, G.A., Cruz, A., Kevin O'shea, K., dan Dionysiou, D., 2010. Synthesis, Structural Characterization and Evaluation of Sol–Gel Based NF- TiO_2 Films with Visible Light-Photoactivation for the Removal of Microcystin-LR. *Jurnal Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 99. Issue 3. P. 378-387.
- Pinna, F., 1998. Supported Metal Catalyst Preparation. *Catalyst Today*. Vol.41, Issues 1–3, pp. 129–137.
- Saxton, J., 2007. Nanotechnology: The Future is Cooming Sooner than You Think. *Economic Committe United States Congress*. p. 1-4
- Seery, M.K., George, R., Floris, P dan Pillai, S.C., 2007. Silver Doped Titanium Dioxide Nanomaterials for Enhanced Visible Light Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol.189. p. 25-263.