

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI TiO₂ TERDADAH
NITROGEN MELALUI METODE HIDROTHERMAL
DENGAN VARIASI
TEMPERATUR DAN KALSINASI**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION NITROGEN-
DOPED TiO₂ THROUGH HYDROTHERMAL METHOD
WITH TEMPERATURE VARIATION AND
CALCINATION**

Purdiana Susilowati, A.K. Prodjosantoso, Cahyorini Kusumawardani

*Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta
Jl. Colombo 1 Kampus Karangmalang Yogyakarta 55281
e-mail: prodjosantoso@yahoo.com*

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis nanopartikel N-TiO₂ melalui metode hidrotermal dengan variasi temperatur untuk mengetahui pengaruh temperatur hidrotermal diikuti dengan kalsinasi terhadap struktur, ukuran partikel, karakter elektronik dan porositas N-TiO₂.

Nanopartikel N-TiO₂ disintesis dengan cara mencampurkan akuades dengan HCl 36% dan diaduk selama 10 menit, kemudian ke dalam larutan tersebut ditambahkan larutan dodesilamin sambil dilakukan pengadukan selama 30 menit hingga diperoleh larutan homogen. Setelah itu, ke dalam larutan tersebut ditambahkan sedikit demi sedikit larutan TiCl₄ sambil dilakukan pengadukan selama 30 menit. Larutan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam tabung teflon dan dioven selama 12 jam pada temperatur 110°C, 120°C dan 150°C. Hasil dari pengovenan tersebut kemudian digerus dan dikalsinasi selama 3 jam pada temperatur 450°C. Karakterisasi sampel dilakukan menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)*, FTIR, UV-Vis dan analisa isoterm adsorpsi-desorpsi menggunakan alat *Quantachrome NovaWin2*

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa kenaikan temperatur hidrotermal yang diikuti dengan kalsinasi pada temperatur 450°C mempengaruhi ukuran partikel N-TiO₂ antara lain adanya peningkatan ukuran partikel pada fase *rutile* dan adanya penurunan ukuran partikel pada fase *anatase*. Selain itu, kenaikan temperatur hidrotermal juga menyebabkan perubahan rasio fase *anatase* dan *rutile*. Rasio fase *rutile* mengalami penurunan pada sintesis dengan temperatur hidrotermal 120°C namun mengalami kenaikan pada sintesis dengan temperatur hidrotermal 150°C, sedangkan rasio fase *anatase* menurun seiring dengan naiknya temperatur hidrotermal. Kenaikan temperatur hidrotermal juga menyebabkan parameter kisi cenderung naik, energi celah pita cenderung menurun, ukuran pori menjadi lebih seragam, dan luas permukaan spesifik semakin besar.

Kata kunci: N-TiO₂, hidrotermal, temperatur, energi celah pita

Abstract

This research aims to synthesize N-TiO₂ nanoparticles through hydrothermal method with temperature variations and calcination to determine the influence of hydrothermal temperature on the structure, size of particles, electronic character and porosity N-TiO₂.

N-TiO₂ nanoparticles synthesized by mixing distilled water with HCl 36% and stirred 10 minutes, then dodesylamine is added to the solution while stirring for 30 minutes to obtain a homogeneous solution. Thereafter, to the solution was added TiCl₄ while stirring for 30 minutes. The solution is then inserted into teflon tube and oven for 12 hours at 110°C, 120°C and 150°C. Results of the oven was then crushed and calcined for 3 hours at a temperature of 450°C. Characterization of the samples was performed using *X-Ray Diffraction (XRD)*, FTIR, UV-Vis and analysis of isotherm adsorption-desorption using a *Quantachrome NovaWin2*.

The results of this study indicate that the rise in temperature hydrothermal followed by calcination at a temperature of 450°C affect the particle size of the N-TiO₂, among others, the increase in the size of particles in *rutile* phase and a decrease in particle size on the *anatase* phase. In addition, the increase in temperature hydrothermal also cause changes in the ratio of *anatase* and *rutile* phase. Ratio of *rutile* phase decreased in the hydrothermal synthesis temperature of 120°C but an increase in the hydrothermal synthesis temperature of 150°C, while the ratio of anatase phase decreases with increasing temperature hydrothermal. Rising hydrothermal temperatures also cause lattice parameter tends to rise, the energy band gap tends to decrease, becoming more uniform pore size, and specific surface area increases.

Keywords: N-TiO₂, hydrothermal, temperature, band gap energy

PENDAHULUAN

Kebutuhan sumber energi semakin hari semakin meningkat seiring dengan kemajuan teknologi dan meningkatnya populasi manusia. Hal tersebut mendorong banyak ahli berusaha mengembangkan sumber energi alternatif baru yang murah dan ramah lingkungan. Salah satu bentuk pengembangan energi

terbarukan yang murah dan ramah lingkungan adalah sel surya.

Sel surya mampu beroperasi dengan baik hampir di seluruh belahan bumi yang tersinari matahari tanpa menghasilkan polusi sehingga lebih ramah lingkungan. Mekanisme prinsip kerja sel surya berdasarkan efek fotovoltaiik, yaitu foton dari radiasi diserap

kemudian dikonversi menjadi energi listrik. Efek fotovoltaiik adalah suatu peristiwa terciptanya muatan listrik di dalam bahan sebagai akibat penyerapan (absorpsi) cahaya oleh bahan tersebut [1].

Material berbasis titanium dioksida (TiO_2) mulai banyak dikembangkan untuk aplikasi di bidang fotovoltaiik dan fotokatalis sejak kristal tunggal TiO_2 digunakan sebagai fotoanoda sel fotoelektrokimia oleh Fujishima dan Honda [2]. Hal tersebut dikarenakan TiO_2 memiliki energi celah pita yang cukup lebar, tidak beracun, mudah disintesis, mempunyai kemampuan fotoaktivitas tinggi, luas permukaan tinggi dan dapat diregenerasi [3]. TiO_2 mempunyai energi celah pita yang berkisar antara 3-3,2 eV yang menjadikan TiO_2 hanya aktif di daerah sinar ultraviolet (200-400 nm). Hal ini tentunya menjadi masalah karena hanya 3-5% dari sinar matahari yang teremisi pada daerah ultraviolet [4].

TiO_2 dapat disintesis dengan beberapa metode, antara

lain seperti metode sol-gel [5], teknik *sputtering* [6], kalsinasi suhu tinggi pada atmosfer yang mengandung nitrogen [7] dan metode hidrotermal. Metode hidrotermal merupakan metode yang lebih menguntungkan jika dibandingkan dengan proses lainnya karena proses ini lebih sederhana dan biayanya pun cukup murah. Selain itu, hasil dari metode hidrotemal lebih homogen karena prosesnya terjadi secara perlahan-lahan [8].

Peningkatan kemampuan fotoaktivitas TiO_2 dapat ditingkatkan dengan cara melakukan pendadahan. Salah satu pendadahan yang paling efektif adalah nitrogen. Nitrogen dapat menggeser energi celah pita TiO_2 ke daerah sinar tampak. Sintesis material TiO_2 yang terdadaah nitrogen dengan metode hidrotermal ini nantinya diharapkan dapat meningkatkan respon TiO_2 di daerah sinar tampak.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan adalah alat-alat gelas, *stirrer* dan

magnetic stirrer, tabung teflon, oven, *muffle furnace*, dan alat-alat instrumentasi analisis karakter senyawa seperti XRD, UV-Vis, FTIR dan *Quantachrome NovaWin2*. Bahan-bahan yang digunakan meliputi TiCl_4 (Aldrich), HCl 36% dan etanol (Merck), akuades (general), dan dodesilamin (Aldrich).

PROSEDUR PENELITIAN

Sebanyak 4 mL akuades ditambahkan pada 4 mL larutan HCl (36%), kemudian diaduk selama 10 menit sampai larutan homogen. Kemudian ditambahkan 2 mL dodesilamin dan diaduk selama 30 menit hingga terbentuk struktur misel. Larutan tersebut kemudian ditambahkan 4 mL TiCl_4 dan diaduk selama 30 menit sampai larutan homogen. Larutan yang telah homogen dimasukkan ke dalam tabung teflon dan ditutup dengan rapat lalu dipanaskan selama 12 jam pada temperatur 110°C, 120°C dan 150°C. Padatan yang berada dalam tabung teflon digerus dan dikalsinasi selama 3 jam pada temperatur 450°C. Hasil kalsinasi kemudian dikarakterisasi dengan

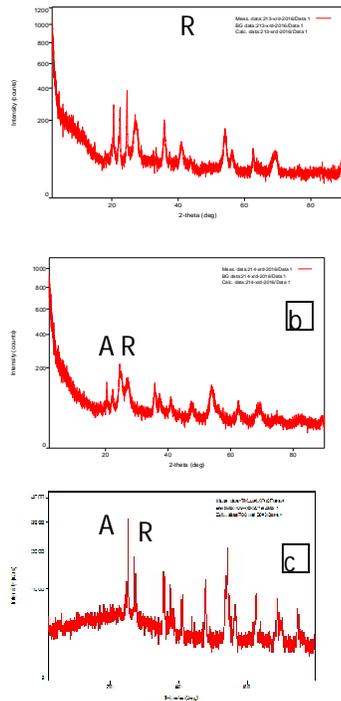
menggunakan XRD, FTIR, UV-Vis dan *Quantachrome NovaWin2*.

HASIL DAN DISKUSI

Karakterisasi Menggunakan XRD

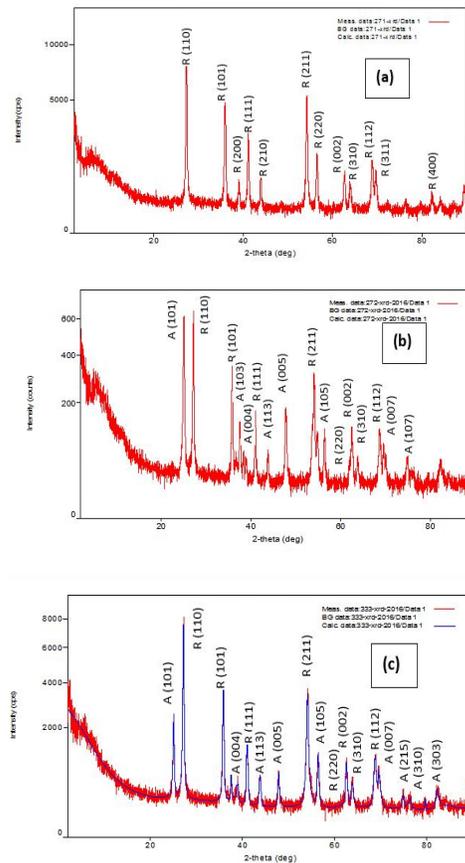
Analisis struktur dan parameter kisi kristal dari nanopartikel N-TiO₂ dilakukan dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dengan sumber radiasi Cu-K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), pada kisaran 20-90°. Pola difraksi XRD sampel N-TiO₂ (Gambar 7) menunjukkan bahwa senyawa N-TiO₂ yang disintesis pada temperatur 110°C, 120°C dan 150°C sebelum dikalsinasi menunjukkan adanya fase *rutile* pada ketiga sampel dan fase *anatase* pada sampel yang disintesis pada temperatur 120°C dan 150°C. Selain terdapat fase *rutile* dan *anatase* juga muncul puncak-puncak yang berasal dari fase organik dari dodesilamin. Hasil dari XRD ini nantinya

dibandingkan dengan hasil FTIR.



Gambar 1. Difraktogram XRD Senyawa N-TiO₂ pada temperatur hidrotermal 110°C (a), 120°C (b), dan 150°C (c) sebelum dikalsinasi. Analisis XRD yang dilakukan terhadap N-TiO₂ hasil kalsinasi disajikan pada Gambar 2. Difraktogram pada Gambar 2 menunjukkan posisi puncak utama fase kristal *rutile* dari senyawa N-TiO₂ yang disintesis secara berurutan pada temperatur 110°C, 120°C dan 150°C setelah kalsinasi pada temperature 450°C selama 3 jam sebesar 27,259°, 27,158° dan 27,141°. Puncak utama dari fase kristal *anatase* senyawa N-TiO₂ yang disintesis pada temperatur 120°C dan

temperatur 150°C setelah dikalsinasi muncul pada 2θ sebesar 25,002° dan 25,070°. Hasil analisis XRD juga menunjukkan bahwa perlakuan kalsinasi selama 3 jam pada temperatur 450°C menghasilkan nanokristal N-TiO₂.



Gambar 2. Difraktogram XRD Senyawa N-TiO₂ temperatur hidrotermal 110°C (a); 120°C (b); dan 150°C (c) setelah dikalsinasi 450°C selama 3 jam

Data intensitas difraksi yang diperoleh dari karakteristik XRD juga dapat digunakan untuk

menghitung perbandingan fraksi *anatase* dan *rutile* yang terdapat pada sampel yang disintesis pada temperatur 110°C, 120°C dan 150°C, hasil perbandingannya disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Hasil perbandingan Fraksi *Rutile* dan *Anatase*

Sampel	<i>Rutile</i> (%)	<i>Anatase</i> (%)
N-TiO ₂ 110°C	100,0	0,00
N-TiO ₂ 120°C	52,0	48,0
N-TiO ₂ 150°C	81,3	18,7

Ukuran kristalit dihitung berdasarkan *full width at a half of the maximum height* (FWHM) dengan formula Debye-Scherrer menunjukkan ukuran kristalit N-TiO₂ (Tabel 2):

Tabel 2. Ukuran kristalit N-TiO₂

Sampel	<i>Rutile</i> (nm)	<i>Anatase</i> (nm)
110°C	35,79	-
120°C	33,94	28,35
150°C	31,02	29,34

Dalam menentukan nilai parameter kisi dari sampel N-TiO₂ variasi temperatur hidrotermal menggunakan program *Universal Filter* (U-Fit). Adapun parameter kisi N-TiO₂ dapat dilihat pada Tabel 3. Nilai parameter kisi

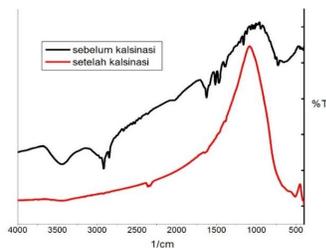
fraksi *rutile* berdasarkan standar JCPDS No. 01-076-0322 sedangkan untuk fraksi *anatase* berdasarkan standar JCPDS No. 01-083-2243. Perbedaan parameter kisi *a* dan *c* terhadap JCPDS menunjukkan bahwa peningkatan temperatur hidrotermal dalam sintesis TiO₂ menyebabkan terjadinya ekspansi pada sumbu *a* dan sumbu *c*, sehingga mengakibatkan parameter kisi dari sampel N-TiO₂ baik fase *rutile* dan *anatase* cenderung meningkat.

Tabel 3. Hasil U-Fit Parameter Kisi

Sampel	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>
110°C	<i>a</i> = 4,5943 <i>c</i> = 2,9598 <i>z</i> = -0,168753 D= 0,006121 R= 0,0008547	-
120°C	<i>a</i> = 4,6156 <i>c</i> = 3,0005 <i>z</i> = 0,040351 D= 0,087905 R= 0,123082	<i>a</i> = 3,7990 <i>c</i> = 9,4591 <i>z</i> = -0,162604 D= 0,050348 R= 0,083936
150°C	<i>a</i> = 4,6395 <i>c</i> = 3,0019 <i>z</i> = 0,134753 D= 0,084019 R= 0,136009	<i>a</i> = 3,7821 <i>c</i> = 9,5114 <i>z</i> = -0,038772 D= 0,063263 R= 0,089381
JCPDS	<i>a</i> =4,6344 <i>c</i> =2,9919	<i>a</i> =3,7850 <i>c</i> =9,5100

Karakterisasi Menggunakan FTIR

Perubahan gugus fungsional yang terjadi selama proses kalsinasi dapat dilihat pada Gambar 3. Berdasarkan analisis FTIR terlihat bahwa perlakuan kalsinasi cukup efektif untuk menghilangkan molekul dodesilamin yang ditandai dengan hilangnya gugus-gugus organik residu dari molekul dodesilamin.



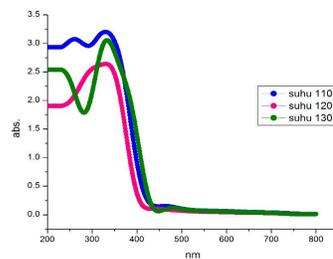
Gambar 3. Spektra FTIR sampel N-TiO₂ yang disintesis pada temperatur 110°C sebelum kalsinasi dan sesudah kalsinasi selama 3 jam pada temperatur 450°C

Gugus-gugus organik terlepas dari N-TiO₂ yang ditunjukkan dengan hilangnya pita vibrasi C-H dari dodesilamin pada daerah sekitar ~1390 cm⁻¹, ~2849 cm⁻¹ dan ~2917 cm⁻¹. Pita lebar pada ~3438 cm⁻¹ yang timbul dari rentangan O-H dan serapan C-O di daerah 1300-1000 cm⁻¹ tidak

lagi muncul. Hal ini menunjukkan bahwa gugus-gugus organik dari molekul dodesilamin sudah hilang dari material hasil sintesis. Meskipun demikian masih terdapat serapan kuat pada daerah ~510 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan antara Ti-O [9]. Selain itu juga terdapat di daerah ~2360 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi N-H yang mengindikasikan keberadaan nitrogen dalam TiO₂ [10].

Karakterisasi Menggunakan UV-Vis

Material hasil sintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan Uv-Vis untuk mengetahui aktivitas absorpsi lapis tipis N-TiO₂ yang disintesis pada temperatur 110°C, 120°C dan 150°C. Spektra absorpsi N-TiO₂ dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Spektra UV senyawa N-TiO₂ dengan variasi temperatur

Dari Gambar 4 terlihat bahwa terjadi perubahan transisi elektronik di daerah ultraviolet. N-TiO₂ yang disintesis pada temperatur 110°C, 120°C dan 150°C memberikan nilai λ_{maks} 330 nm dan 333 nm yang merupakan transisi elektronik MLCT yang bertumpang tindih dengan transisi *d-d*. Besar energi celah pita yang terdapat pada senyawa N-TiO₂ dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk dapat dilihat pada Tabel 4. Kenaikan temperatur hidrotermal yang digunakan saat sintesis menyebabkan nilai energi celah pita cenderung menurun. Namun pada saat sampel disintesis pada temperatur 150°C terjadi sedikit kenaikan nilai energi celah pita yaitu 3,06 eV.

Tabel 4. Nilai energi celah pita N-TiO₂

Temperatur Hidrotermal	E_g
------------------------	-------

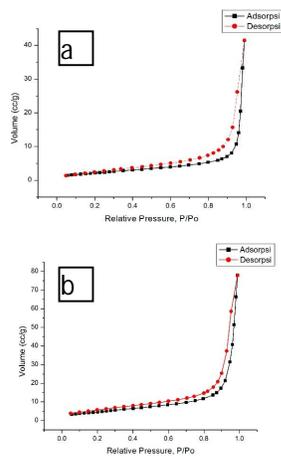
110°C	3,34 eV
120°C	3,02 eV
150°C	3,06 eV

Isoterm Adsorpsi-Desorpsi N₂

Analisis adsorpsi desorpsi isotermis N₂ dilakukan untuk mengkarakterisasi luas permukaan dan porositas N-TiO₂ hasil kalsinasi. Porositas material yang disintesis pada temperatur 110°C dan temperatur 120°C ditunjukkan pada Gambar 5. Dari kedua kurva tersebut terlihat bahwa adsorpsi desorpsi yang terjadi pada material hasil sintesis termasuk dalam tipe 3. Kurva tersebut juga menunjukkan alur histeresis yang berdasarkan klasifikasi dari IUPAC material hasil sintesis tersebut termasuk dalam alur histeresis histeresis tipe H3. Alur histeresis tipe H3 ini mengindikasikan pori yang berbentuk *slit-like* [11].

Gambar 5 juga menunjukkan bahwa material N-TiO₂ yang disintesis pada temperatur 120°C menyerap gas N₂ dengan volum yang lebih banyak yaitu $\sim 77\text{cc/g}$ jika dibandingkan dengan material N-TiO₂ yang disintesis pada

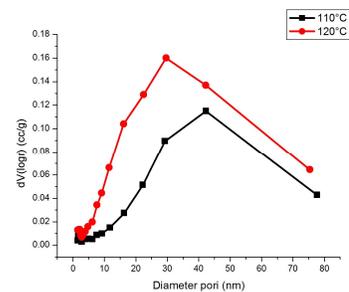
temperatur 110°C yaitu ~41 cc/g. Penyerapan gas N₂ tersebut dipengaruhi oleh luas permukaan spesifik masing-masing material. Material N-TiO₂ yang disintesis pada temperatur 110°C memiliki luas permukaan spesifik yang lebih tinggi yaitu 17 m²/g sedangkan material N-TiO₂ yang disintesis pada temperatur 120°C memiliki luas permukaan spesifik 8 m²/g.



Gambar 5. Isoterm adsorpsi desorpsi senyawa N-TiO₂ (a) temperatur hidrotermal 110°C dan (b) temperatur hidrotermal 120°C

Distribusi ukuran pori rata-rata dari material N-TiO₂ yang disintesis pada temperatur 110°C dan 120°C dihitung berdasarkan metode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yang hasilnya ditampilkan pada Gambar 6. Material N-TiO₂ yang

disintesis pada temperatur 120°C mempunyai distribusi pori yang lebih seragam jika dibandingkan dengan material yang disintesis pada temperatur 110°C. Distribusi ukuran pori untuk material yang disintesis pada temperatur 110°C dan 120°C secara berurut-turut 1,7038 nm dan 1,5295 nm.



Gambar 6. Distribusi ukuran pori N-TiO₂

SIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa Kenaikan temperatur hidrotermal yang diikuti dengan kalsinasi pada temperatur 450°C mempengaruhi ukuran partikel N-TiO₂ antara lain adanya peningkatan ukuran partikel pada fase *rutile* dan adanya penurunan ukuran partikel pada fase *anatase*. Selain itu, kenaikan temperatur hidrotermal yang diikuti dengan kalsinasi pada temperatur 450°C juga menyebabkan perubahan

rasio fase *anatase* dan *rutile*. Rasio fase *rutile* mengalami penurunan pada sintesis dengan temperatur hidrotermal 120°C namun mengalami kenaikan pada sistesis dengan temperatur hidrotermal 150°C, sedangkan rasio fase *anatase* menurun seiring dengan naiknya temperature hidrotermal. Kenaikan temperatur hidrotomal yang diikuti dengan proses kalsinasi pada temperatur 450°C juga menyebabkan parameter kisi cenderung naik.

Kenaikan temperatur hidrotermal yang diikuti dengan kalsinasi pada temperatur 450°C menyebabkan energi celah pita cenderung menurun. Kenaikan temperatur hidrotermal yang diikuti dengan kalsinasi pada temperatur 450°C menyebabkan ukuran pori menjadi lebih seragam, selain itu kenaikan temperatur hidrotermal juga menyebabkan luas permukaan spesifik semakin besar.

DAFTAR PUSTAKA

[1] B. T. Malvino. (1986).
Aproksimasi Rangkaian
Semikonduktor Penghantar

Transistor dan Rangkaian
Terpadu. Jakarta: Erlangga.

- [2] A. Fujishima & K. Honda. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Nanoparticles. COORD. Chem. Rev. 248.37-38.
- [3] J. Wade. (2005). An Investigation of TiO₂-ZnFe₂O₄ Nanocomposites for Visible Light Photocatalysis. Thesis. University of South Florida: Department of Electrical Engineering.
- [4] E. Mikhailow, S. Vlanseko, S.T. Martin & T. Koop. (2009). Amorphous and Crystalline Interacting with Water Vapor: Conceptual Framework and Experimental Evidence for Restructuring, Phase Transitions and Kinetic Limitations. Atmos. Chem. Phys.9:9491-95222.
- [5] K. Manseki, Y. Konde, T. Ban, T. Sugira & T. Yoshida. (2003). Size-Controlled Synthesis of Anisotropic TiO₂ Single Nanocrystals Using Microwave Irradiation and Their Application for Dye-Sensitized Solar Cells. Dalton Trans. 42: 3295-3299.
- [6] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki & Y. Taga. (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titania. Science.293.269-271.
- [7] R. Nakamura, T. Tanaka & Y. Nakato. (2004). Mechanism for Visible

- Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes. *Journal of Physical Chemistry B*. 108 (30). 10617-10620.
- [8] K. Yanagisawa & J. Owenstone. (1999). Crystallization of *Anatase* from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*. 103: 37:7781-7787.
- [9] R.J. Gonzales. (1996). Raman, Infra Red, X-Ray and EELS Studies of Nanophase Titania. Dissertation. Faculty of the Virginia Polytechnic and State University. Blacksburg.
- [10] X. Qiu & C. Burda. (2007). Chemically Synthesized Nitrogen-doped Metal Oxide Nanoparticles. *Chem. Phys.* 339. 1-10.
- [11] T. Allen. (1997). *Surface Area and Pore Size Determination*. London: Chapman & Hall.

