

# SINTESIS DAN KARAKTERISASI PARTIKEL NANOSPERIK TiO<sub>2</sub> MELALUI METODE HIDROTERMAL GELOMBANG MIKRO

Amelia Amir<sup>a</sup>, Emriadi<sup>a</sup>, Syukri Arief<sup>a</sup>, Kazuhiro Manseki<sup>b</sup>, and Takashi Sugiura<sup>b</sup>  
<sup>a</sup> Graduate School of Chemistry, Andalas University, Kampus Limau Manis-Padang, 25163, Indonesia  
<sup>b</sup> Graduate School of Engineering, Environmental and Renewable Energy System (ERES) Division, Gifu University, 1-1, Yanagido, Gifu 501-1193, Japan

## Abstract

Simple synthesis of nanospherical TiO<sub>2</sub> by microwave hydrothermal method has been investigated. Titanium tetra isopropoxide (TTIP) and tetra methyl ammonium hydroxide (TMAOH) were used as precursor. The crystal phase and microstructure were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) including selected area diffraction (SAED). The presence of intense peak in the XRD patterns confirmed to anatase and in good agreement with SAED patterns. Nanospherical of particles were clearly seen in the TEM image and the size of particles was approximately 4-5 nm.

**Keywords** : microwave hydrothermal, colloidal titanates, structure directing agent, nanospherical TiO<sub>2</sub>

## I. Pendahuluan

Titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) telah banyak diteliti dalam beragam aplikasi karena memiliki sifat *inert*, stabil terhadap korosi yang disebabkan cahaya ataupun bahan kimia, relatif murah, dan tidak beracun [Hoffmann *et al.*, 1995 ; Gupta *et al.*, 2011].

Beberapa metode yang telah dikembangkan dalam sintesis TiO<sub>2</sub> seperti sol gel [Stefchev *et al.*, 2001; Arief *et al.*, 2007; Elghniji *et al.*, 2012; Ahmed *et al.*, 2013), solvotermal [Lee *et al.*, 2001; Falcomer *et al.*, 2006], dekomposisi termal [Chin *et al.*, 2010] dan hidrotermal [Lee *et al.*, 2006; Pavasupree *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2007; Wang, 2007; Tian *et al.*, 2009; Ban *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2012].

Metode hidrotermal memiliki banyak keuntungan seperti persiapannya yang sederhana, suhu reaksi yang relatif rendah, dispersi yang seragam untuk doping ion logam, serta kontrol stoikiometri dan memberikan kehomogenan secara kimia yang baik [Feng *et al.*, 2012; Gupta *et al.*, 2012]. Kim *et al.* (2007) melaporkan sintesis TiO<sub>2</sub> mesopori melalui metode hidrotermal dapat meningkatkan kristalinitas, stabilitas termal, luas permukaan dan aktivitas fotokatalitik. Bagaimanapun, metode hidrotermal ini berlangsung dalam waktu yang relatif lama (~10 h). Choi *et al.* (2012) juga melaporkan sintesis partikel sferik TiO<sub>2</sub> dengan metode hidrotermal yang berlangsung selama 5 jam pada 110°C. Oleh karena itu dibutuhkan teknik yang dapat meminimalkan waktu yang dibutuhkan dalam proses hidrotermal.

Metode hidrotermal dengan bantuan gelombang mikro telah digunakan untuk mensintesis TiO<sub>2</sub> berstruktur nano dengan waktu reaksi yang lebih singkat dibandingkan dengan metode hidrotermal konvensional. Li *et al.* (2011) melaporkan sintesis TiO<sub>2</sub> anatase *nanowires* menggunakan metode pemanasan gelombang mikro dan berlangsung 40-90 menit. Manseki *et al.* (2013) menggunakan metode hidrotermal dengan bantuan gelombang mikro untuk mensintesis partikel nano TiO<sub>2</sub> juga dengan waktu yang lebih singkat dibandingkan metode hidrotermal konvensional. Pada penelitian tersebut berhasil disintesis TiO<sub>2</sub> *nanorod* dengan tingkat kristalinitas yang baik dan diterapkan untuk *dye-sensitized solar cells*. Pengembangan sintesis TiO<sub>2</sub> berukuran nano dengan morfologi serta penerapan yang berbeda menjadi hal yang menarik untuk dipelajari lebih dalam.

Pada penelitian ini digunakan titanium tetra isopropoksida (TTIP) dan tetrametil ammonium hidroksida (TMAOH) sebagai prekursor serta asam sitrat sebagai agen pengarah struktur (*structure directing agent*) untuk mendapatkan partikel nanosferik TiO<sub>2</sub>. Reaksi hidrotermal dengan bantuan gelombang mikro dilakukan pada 180°C selama 60 menit.

## II. Metodologi Penelitian

### 2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah titanium tetra isopropoksida 15% ( $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ ) (Wako), tetrametil ammonium hidroksida ( $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{OH}]^-$ ) (Wako), asam sitrat monohidrat ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 99,5 % (Wako), biru metilen trihidrat ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Wako), etanol (Wako) dan akuades.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas, stirer, sentrifuse, pemanas gelombang mikro (MicroSYNTH, Milestone), XRD (XRD Rigaku RINT Ultima III), TEM (TEM, JEM 2100), *Black light lamp* (*Handy UV lamp*) LUV-6 yang mengemisikan sinar UV pada panjang gelombang 365 nm, dan Spektrofotometer UV (U-4100 Hitachi).

### 2.2. Prosedur Penelitian

#### 2.2.1. Sintesis partikel nanosperik $\text{TiO}_2$ melalui metode hidrotermal dengan bantuan gelombang mikro

Titanium tetra isopropoksida sebanyak 11,5 mL dicampur dengan 12.191 g tetrametilammonium hidroksida dengan pengaliran gas nitrogen sambil diaduk pada suhu ruang. Kemudian ditambahkan akuades hingga volume campuran 40 mL dan diaduk semalaman. Setelah itu diencerkan dalam labu 100 mL dan dibagi menjadi 8 bagian. Masing-masing bagian ditambahkan larutan asam sitrat sebanyak 5 mL dan diencerkan dalam labu 50 mL.

Masing-masing larutan dipindahkan kedalam wadah teflon dan kedelapan wadah teflon dimasukkan kedalam alat microSYNTH, Milestone dan reaksi akan berlangsung selama 60 menit pada suhu  $180^\circ\text{C}$ . Setelah didinginkan, etanol ditambahkan kedalam campuran tersebut dan disentrifuse pada 4500 rpm selama 10 menit. Filtrat dipisahkan dari endapan dan dikeringkan. Bubuk yang didapatkan dikarakterisasi menggunakan TEM dan XRD.

### 2.2.2. Karakterisasi partikel nanosperik $TiO_2$

Hasil sintesis partikel nanosperik  $TiO_2$  dikarakterisasi menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) dan Transmission Electron Microscopy (TEM).

## III. Hasil dan Pembahasan

### 3.1 Sintesis Partikel Nanosperik $TiO_2$ dengan Reaksi Hidrotermal menggunakan Gelombang Mikro

Sintesis partikel nanosperik  $TiO_2$  ini berdasarkan pada penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Ban *et al.* (2011) dan Manseki *et al.* (2013). Koloid titanat digunakan sebagai prekursor dalam penelitian ini. Penggunaan koloid titanat sebagai prekursor bertujuan agar mudah mengontrol bentuk dan ukuran dari partikel yang diinginkan [Ban *et al.*, 2011].

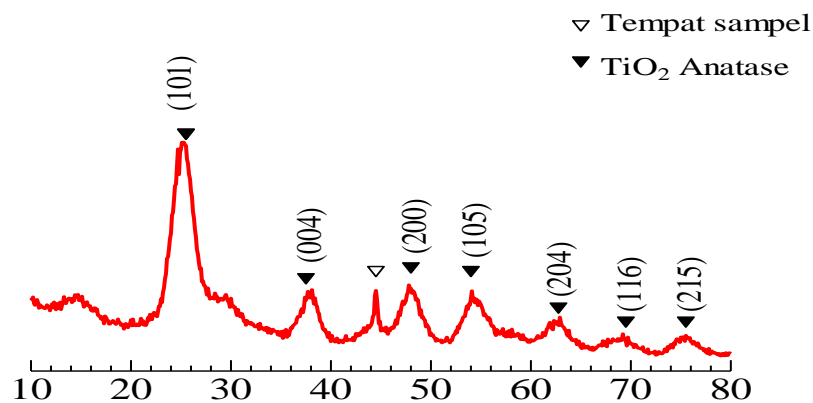
Koloid titanat yang telah disiapkan dengan mencampurkan tetra metil ammonium hidroksida (TMAOH) dan titanium tetra isopropoksida (TTIP) memiliki warna putih. Penambahan akuades kedalam koloid titanat berwarna putih ini menghasilkan koloid titanat transparan. Adanya interkalasi ion trimetil ammonium dan molekul air dapat menstabilkan struktur koloid titanat, sehingga mencegah TTIP larut dalam air. Asam sitrat yang ditambahkan kedalam koloid titanat berguna sebagai *structure directing agent* agar didapatkan partikel nano  $TiO_2$  berbentuk sperik.

Penambahan etanol bertujuan untuk menghilangkan sisa zat-zat organik seperti asam sitrat dan TMAOH yang masih terdapat dalam sampel. Selain itu, karena permukaan koloid tersebut bermuatan, maka diendapkan dalam pelarut alkohol yang memiliki polaritas yang relatif rendah [Ban *et al.*, 2011]. Endapan putih yang telah dipisahkan dari fitrat, dibiarkan semalaman dan didapatkan bubuk  $TiO_2$ .

### 3.2 Karakterisasi Partikel Nanosperik $TiO_2$

Gambar 1 memperlihatkan pola XRD dari bubuk  $TiO_2$  yang telah disiapkan sebelumnya. Seperti diperlihatkan pada Gambar 1, terdapat tujuh puncak difraksi yaitu pada  $2\theta = 25,3^\circ$  ;  $37,8^\circ$  ;  $48^\circ$  ;  $53,9^\circ$  ;  $62,7^\circ$  ;  $68,8^\circ$  dan  $75^\circ$  yang bisa

diindekskan sebagai (101), (004), (200), (105), (204), (116) dan (215) untuk bidang kristal TiO<sub>2</sub> anatase (JCPDS file No. 99-0008). Dari data puncak-puncak difraksi tersebut dapat diketahui bahwa intensitas tertinggi terjadi pada  $2\theta = 25,3^\circ$  yang merupakan fase anatase (101). Hal ini menunjukkan hanya fase anatase yang terdapat dalam kristal TiO<sub>2</sub>. Keberadaan bidang kristal (101) pada fase anatase memiliki pengaruh yang baik pada aktivitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub>. Hal ini dijelaskan oleh Ye *et al.* (2013) bahwa ketika bidang kristal (101) digantikan dengan (010), elektron dan *hole* yang dihasilkan dari penyinaran UV tidak bisa dipisahkan secara baik sehingga menghambat aktivitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub> anatase.



Gambar 1. Pola XRD partikel nanosperik TiO<sub>2</sub>

Pola difraksi sinar-x juga memperlihatkan bahwa partikel TiO<sub>2</sub> yang dihasilkan memiliki tingkat kristalinitas yang tinggi. Hal ini bisa dijelaskan dari puncak difraksi yang tajam. Ukuran kristal TiO<sub>2</sub> dapat dihitung menggunakan persamaan Scherer, seperti berikut ini :

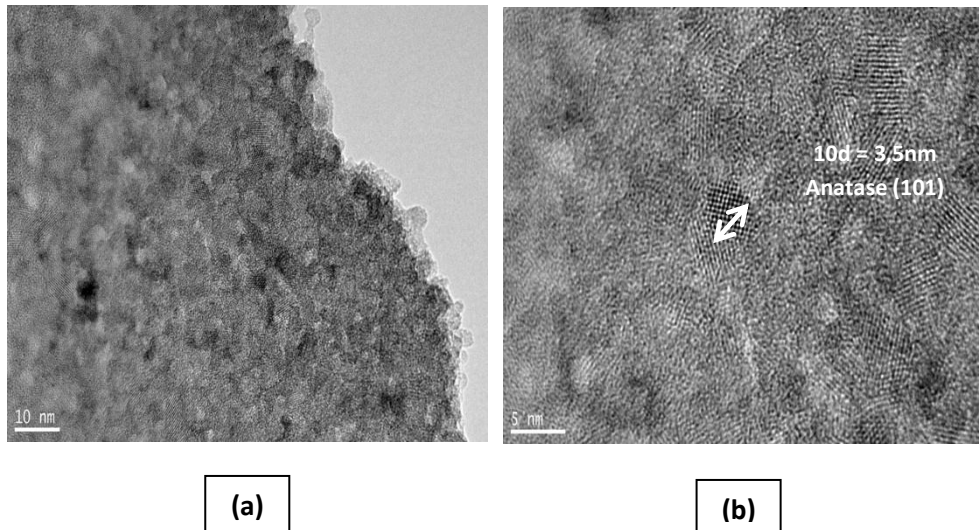
$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

dengan  $D_{hkl}$  menunjukkan diameter kristal (nm),  $\lambda$  sebagai panjang gelombang sinar-X (1,54056 Å),  $\beta$  sebagai lebar difraksi (rad) dan  $\theta_{hkl}$  sebagai derajat puncak difraksi ( $^\circ$ ). Dari hasil perhitungan menggunakan persamaan Scherer, didapatkan ukuran kristalnya 4 nm.

Menurut Fujisima *et al.* (2008), anatase merupakan fase yang paling stabil untuk nanopartikel dibawah 11 nm. Pada penelitian ini, ukuran kristal partikel

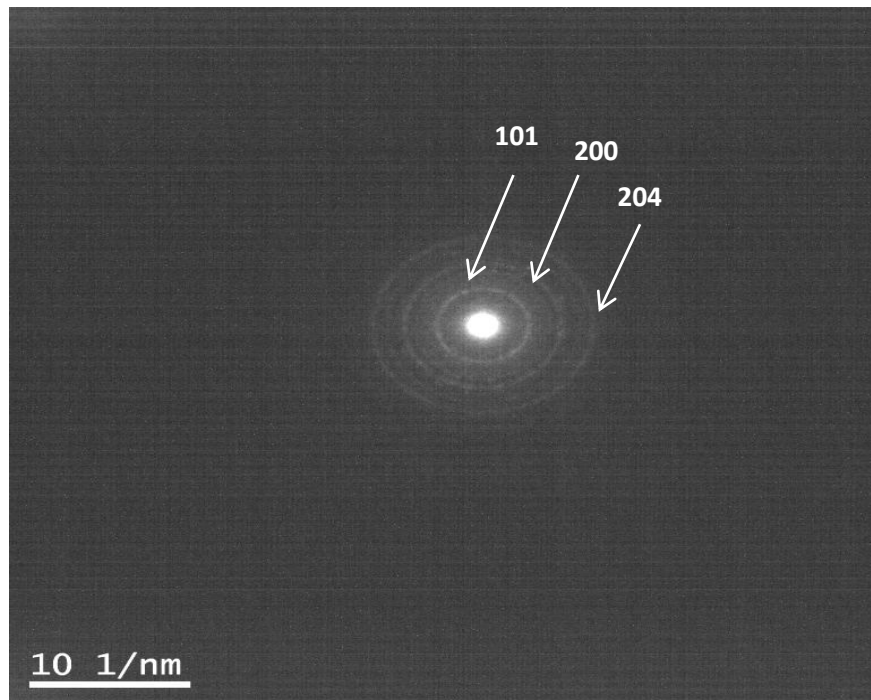
TiO<sub>2</sub> yang didapatkan sekitar 4 nm, sehingga fase yang terbentuk adalah anatase. Dibandingkan rutil, fase anatase lebih aktif terhadap cahaya karena memiliki afinitas permukaan yang lebih besar untuk senyawa organik pada umumnya dan laju rekombinasi yang lebih kecil antara elektron dan *hole* [Liu *et al.*, 2012].

Gambar 2 memperlihatkan TEM dan HRTEM partikel nanosperik TiO<sub>2</sub>. Dari Gambar 2a terlihat bahwa morfologi dari partikel sampel berbentuk sperik.



Gambar 2 (a) TEM partikel nanosperik TiO<sub>2</sub> (b) HRTEM partikel nanosperik TiO<sub>2</sub>

Dari Gambar 2b dapat diketahui juga bahwa partikel nanosperik TiO<sub>2</sub> yang terbentuk memiliki ukuran sekitar 4-5 nm dengan tingkat kristalinitas yang tinggi. Selain itu distribusi partikelnya juga seragam dan hampir keseluruhannya sama besar. Partikel nanosperik TiO<sub>2</sub> ini memiliki ukuran yang lebih kecil dibandingkan dengan yang telah didapatkan sebelumnya oleh Manseki *et al.* (2013) yaitu sekitar 15-20 nm. Konsentrasi asam sitrat yang berbeda memberikan pengaruh pada ukuran partikel nanosperik yang dihasilkan. Jarak antar kisi kristalnya sekitar 0,35 nm dan ini menunjukkan jarak kisi pada bidang kristal anatase (101).



Gambar 3. Pola SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) TiO<sub>2</sub> anatase

Gambar pola SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) pada Gambar 3 juga memperlihatkan bahwa partikel nanosferik TiO<sub>2</sub> yang terbentuk memiliki tingkat kristalinitas yang tinggi seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya pada Gambar 2b. Hal ini dibuktikan dengan pola SAED yang memperlihatkan cincin polimorfi yang jelas dan intensitasnya yang tajam. Beberapa bidang kristal TiO<sub>2</sub> anatase juga dapat diketahui dari pola SAED ini yaitu anatase (101), (200) dan (204). Dari penjelasan tersebut dapat diketahui bahwa data yang didapatkan dari TEM konsisten dengan data yang didapatkan dari XRD. Selain itu, karakteristik bubuk TiO<sub>2</sub> yang didapatkan memberikan pengaruh yang baik untuk penerapan sebagai fotokatalis.

#### **IV. Kesimpulan**

Partikel nanosferik TiO<sub>2</sub> dengan tingkat kristalinitas yang baik berhasil disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan bantuan gelombang mikro. Data XRD

dan TEM menunjukkan bahwa partikel nanosperik TiO<sub>2</sub> yang terbentuk memiliki fase anatase dengan ukuran kristal sekitar 4-5 nm.

## V. Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada JASSO (Japanese Student Service Organization).

## Referensi

- Ahmed M.A., E. E. El-Katori, and Z. H. Gharni. *Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method*. J. Alloys and Compounds 553 (2013) 19-29.
- Arief S., Safni, and Roza P.P. *Degradasi Rhodamine B secara Sonolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub> Hasil Sintesis melalui Proses Sol Gel*. J. Riset Kimia 1(2007) 64-70.
- Ban T., Y. Tanaka, and Y. Ohya. *Hydrothermal Synthesis of Highly Water-Dispersible Anatase Nanocrystals from Transparent Aqueous Sols of Titanate Colloids*. J. Nanopart. Res. (2011) 13:273-281.
- Chin S., E. Park, and M. Kim, J. Jurng. *Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by a Thermal Decomposition Process*. Powder Technology 201 (2010) 171-176.
- Choi D.Y., J.Y. Park, and J.W. Lee. *Adsorption and Photocatalysis of Spherical TiO<sub>2</sub> Particles Prepared by Hydrothermal Reaction*. Mater. Lett. 89 (2012) 212-215.
- Elghniji K., M. Ksibi, and E. Elaloui. *Sol-Gel Reverse Micelle Preparation and Characterization of N-doped TiO<sub>2</sub> : Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Water Under Visible Light*. J. Indust. and Eng. Chem. 18 (2012) 178-182.
- Falcomer D., M. Daldosso, C. Cannas, A. Musinu, B. Lasio, S. Enzo, A. Speghini, and M. Bettinellia. *A One-Step Solvothermal Route for the Synthesis of Nanocrystalline Anatase TiO<sub>2</sub> Doped with Lanthanide Ions*. J. Solid State Chem. 179 (2006) 2452-2457
- Feng H., M.H. Zhang, and L.E. Yu. *Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of Metal-Ions Doped TiO<sub>2</sub>*. App. Cat. A : General 413-414 (2012) 238-244
- Fujishima A., X. Zhang, and D. A. Tryk. *TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena*. Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 515-582.
- Gupta S.M., and Tripathi. *A Review of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles*. Chin. Sci. Bull. 56 (2011). 1639-1657
- Gupta S.M., and M. Tripathi. *A Review on the Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Solution Route*. Cent. European J. Chem. 2012. 10(2). 279-294.



- Hoffmann M.R., S.T. Martin, W. Choi, and D.W. Bahnemann. *Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis*. Chem. Rev. 95(1995) 69-96.
- Kim D.S., and S.Y. Kwak. *The Hydrothermal Synthesis of Mesoporous TiO<sub>2</sub> with High Crystallinity, Thermal Stability, Large Surface Area, and Enhanced Photocatalytic Activity*. App. Catal. A: General 323 (2007) 110–118.
- Lee K., N.H. Lee, S.H. Shin, H.G. Lee, and S.J. Kim. *Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Characterizations of Transition Metals Doped Nano TiO<sub>2</sub> Sols*. Mater. Sci. and Eng. B 129 (2006) 109–115.
- Lee S.H., M. Kang, S. M. Cho, G. Y. Han, B. W. Kim, K. J. Yoon, and C. H. Chung. *Synthesis of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Thin Film by Solvothermal Method with a Small Amount of Water and Its Photocatalytic Performance*. J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. 146 (2001) 121–128.
- Li L., X. Qin, G. Wang, L. Qi, G. Du, and Z. Hu. *Synthesis of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanowires by Modifying TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Using the Microwave Heating Method*. Applied Surf. Sci. 257 (2011) 8006-8012.
- Liu F., C.L. Liu, B. Hu, W.P. Kong, and C.Z. Qi. *High-Temperature Hydrothermal Synthesis of Crystalline Mesoporous TiO<sub>2</sub> with Superior Photocatalytic Activities*. App. Surf. Sci. 258 (2012) 7448– 7454
- Manseki K., Y. Kondo, T. Ban, T. Sugiura, and T. Yoshida. *Size-Controlled Synthesis of Anisotropic TiO<sub>2</sub> Single Nanocrystals Using Microwave Irradiation and Their Application for Dye-Sensitized Solar Cells*. Dalton Trans. 42(2013) 3295-3299.
- Pavasupree S., S. Ngamsinlapasathian, M. Nakajima, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa. *Synthesis, Characterization, Photocatalytic Activity and Dye-Sensitized Solar Cell Performance of Nanorods/Nanoparticles TiO<sub>2</sub> with Mesoporous Structure*. J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. 184 (2006) 163–169.
- Stefchev P., V. Blaskov, M. Machkova, P. Vitanov, and V. Kozhukharov. *Synthesis and Characterization of High Dispersed TiO<sub>2</sub>*. Inter. J. Inorg. Mater 3 (2001) 531-536.
- Tian H., J. Ma, K. Li, and J. Li. *Hydrothermal Synthesis of S-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and their Photocatalytic Ability for Degradation of Methyl Orange*. Ceramics International 35 (2009) 1289–1292.
- Wang G. *Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders in Ethanol–Water Mixed Solutions*. Molec. Cat. A: Chem. 274 (2007) 185–191.
- Ye L., J. Liu, L. Tian, T. Peng, L. Zan. *The Replacement of {101} by {010} Facets Inhibits the Photocatalytic Activity of Anatase TiO<sub>2</sub>*. Applied Catalysis B : Environmental 134-135 (2013) 60-65.