

Sintesis Titanium Dioksida (TiO₂) Menggunakan Metode Logam-Terlarut Asam

Ella Agustin Dwi Kiswanti dan Suminar Pratapa
Fisika, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia
e-mail: suminar_pratapa@physics.its.ac.id

Abstrak—Telah dilakukan sintesis titanium dioksida menggunakan metode logam-terlarut asam. Metode ini menggunakan logam Ti dan HCl 37% sebagai bahan dasar. Serbuk Ti dilarutkan ke dalam HCl 37% sambil diaduk di atas *magnetic stirrer* selama 1,5 jam pada temperatur 60-70°C hingga larutan berwarna ungu kehitam-hitaman. Selanjutnya, dikeringkan pada temperatur 100°C. Serbuk hasil pengeringan dikalsinasi pada temperatur 200, 400, 600, 700, dan 800°C. Serbuk hasil kalsinasi diuji dengan XRD, selanjutnya pola difraksi serbuk hasil kalsinasi dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif. Secara kualitatif yaitu dengan mencocokkan puncak-puncak pola difraksi dengan pola difraksi pada database menggunakan *search match!* dan diketahui fasa yang terbentuk adalah fasa anatas dan rutil. Analisis selanjutnya yaitu secara kuantitatif yang pertama menggunakan perangkat lunak *Rietica* untuk mengetahui berat relatif fasa serbuk titanium dioksida, didapatkan fraksi berat relative fasa rutil 100% pada temperatur kalsinasi 200, 400, dan 800°C, dan analisis kuantitatif yang kedua dengan perangkat lunak MAUD didapatkan ukuran kristal rutil terkecil adalah 6 nm pada temperatur 200°C dan ukuran kristal rutil terbesar pada temperatur 800°C yaitu 264 nm.

Kata Kunci— TiO₂, anatas, rutil, metode logam-terlarut asam.

I. PENDAHULUAN

TITANIUM dioksida adalah salah satu material yang telah menarik perhatian para peneliti terutama berkaitan dengan ukuran partikelnya, karena ukuran partikel suatu material merupakan salah satu faktor penting yang mempengaruhi tingkat efektifitas performa dari material tersebut terutama pada partikel yang berukuran kurang dari 100 nanometrik.

Titanium dioksida memiliki tiga bentuk polimorf yaitu anatas, rutil, dan brookit[1]. Fasa rutil secara termodinamik lebih stabil daripada anatas, struktur rutil terlihat menjadi stabil secara termodinamik di bawah kondisi pellet, walaupun dalam eksperimen termodinamik menunjukkan bahwa anatas dapat menjadi lebih stabil daripada rutil ketika kristalnya hanya beberapa nanometer. Fasa anatas adalah bentuk metastabil, apabila diberi perlakuan pemanasan dapat bertransformasi menjadi rutil. Pada tekanan dan temperatur ruangan untuk sistem makrokristalin, fasa rutil secara termodinamik lebih stabil apabila dibandingkan dengan anatas dan brookit, tetapi kestabilan termodinamik bergantung pada ukuran partikel yang berkontribusi terhadap energi bebas permukaan [2].

Analisis komposisi fasa dibagi menjadi dua yaitu analisis

kualitatif dan analisis kuantitatif. Analisis kualitatif digunakan untuk menentukan fasa apa saja yang terdapat dalam suatu material atau biasa disebut dengan identifikasi fasa yaitu pencocokan pola difraksi terhitung atau puncak hasil difraksi material yang diuji dengan data terukur yang didapat dari database menggunakan *Powder Diffraction File* (PDF) untuk mengetahui fasa apa yang terbentuk dari material yang kita uji. Identifikasi fasa dapat dilakukan dengan menggunakan *software* yaitu dengan *peak search* (menentukan posisi puncak) dan *search match!* pencarian posisi puncak dan pencocokan terhadap basis data[3]. Analisis kuantitatif digunakan untuk mengetahui informasi lebih lanjut mengenai material yang kita uji dengan data difraksi sinar-x, misalnya intensitas pola difraksi suatu fasa dalam suatu campuran bergantung pada konsentrasi fasa dalam suatu campuran[4]

II. METODOLOGI PENELITIAN

Serbuk logam murni Ti sebagai bahan dasar dan sampel dilarutkan ke dalam HCl 37%, sambil diaduk pada temperatur 60-70°C selama 1,5 jam pada temperatur 60-70°C hingga larutan berwarna ungu kehitam-hitaman yang diduga sebagai larutan TiCl₄. Setelah itu, larutan TiCl₄ dikeringkan pada temperatur 100°C hingga benar-benar kering. Larutan yang telah mengering dan menjadi serbuk dimortar dan selanjutnya dikalsinasi dengan variasi temperatur 200, 400, 600, 700, dan 800°C dengan waktu tahan masing-masing 1 jam. Serbuk hasil kalsinasi diuji menggunakan XRD dan didapatkan pola difraksi setelah itu diidentifikasi fasa yang terkandung dengan pencocokkan puncak difraksi serbuk hasil kalsinasi menggunakan perangkat lunak *search match!*. Selanjutnya, pola difraksi serbuk hasil kalsinasi dianalisis secara kuantitatif yaitu menentukan komposisi fasanya menggunakan perangkat lunak *Rietica*.

Metode yang digunakan untuk menganalisis komposisi fasa adalah metode 'ZMV' relatif dengan menggunakan persamaan perhitungan fraksi berat relatif:

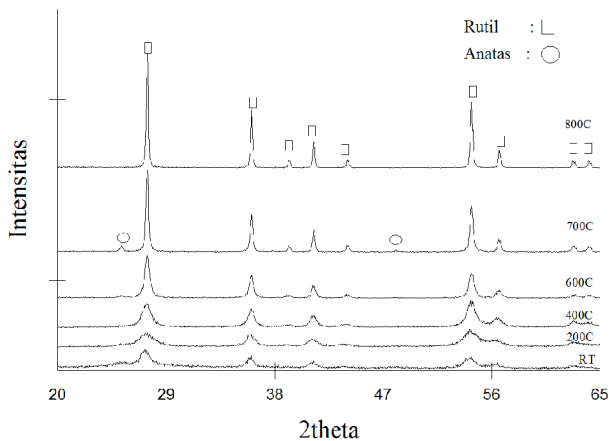
$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i}{\sum_{k=1}^s S_k(ZMV)_k} \quad (1)$$

dengan W_i fraksi berat relatif fasa i (%), s faktor skala Rietveld, Z adalah jumlah rumus kimia dalam sel satuan, M adalah berat fasa dan V adalah volume sel satuan.

Analisis kuantitatif selanjutnya adalah menggunakan *MAUD* guna menentukan ukuran kristal pada masing-masing fasa titanium dioksida.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sampel-sampel serbuk yang telah dikalsinasi dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui fasa yang terbentuk dari titanium dioksida. Identifikasi fasa serbuk titanium dioksida ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1 Pola Difraksi Sinar-X (Radiasi CuK $\alpha_{1,2}$) Sampel-Sampel Serbuk Hasil Sintesis Serbuk Titanium Dioksida

Secara umum, pola XRD pada serbuk titanium dioksida teramati adanya fasa rutil (kode basis-data nomor 21-1276) dan anatase (kode basis-data nomor 21-1272) dan terlihat bahwa semua sampel, kecuali yang dikalsinasi 800°C, mengindikasikan fasa rutil yang dominan dibanding fasa anatase. Hal ini ditandai dengan intensitas relatif fasa rutil yang lebih tinggi daripada fasa anatase. Variasi tinggi intensitas relatif tersebut juga menandai adanya perbedaan komposisi fasa pada sampel-sampel yang dimaksud.

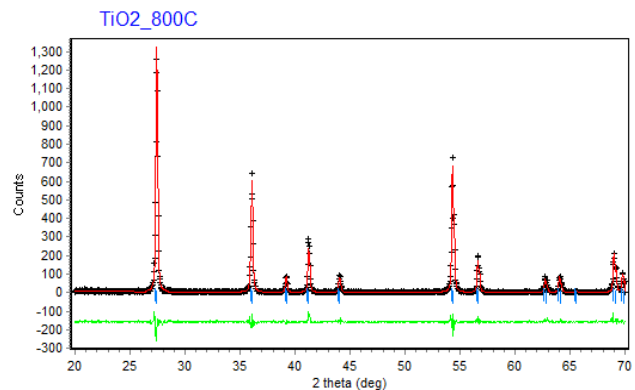
Seiring meningkatnya temperatur kalsinasi terlihat intensitas fasa rutil semakin tinggi hingga pada temperatur 800°C fasa yang terbentuk ada fasa rutil seluruhnya. Hal ini sesuai dengan laporan penelitian dari (Ghamsari dkk, 2013) yang mensintesis titanium dioksida menggunakan metode sol-gel pada temperatur ruangan, bahwa fasa rutil terbentuk dari proses pemanasan dan transformasi fasa anatase ke rutil menjadi lengkap ketika mencapai temperatur kalsinasi 800°C[5].

Untuk memulai dalam penghalusan (*refinement*) menggunakan perangkat lunak *Rietica* adalah dengan membuat model data terhitung yang dipilih dari data struktur kristal ICSD yang sesuai dengan fasa pada titanium dioksida, yaitu data ICSD *Rutile* 64987 dan *Anatase* 63711. Menurut Kisi hasil penghalusan yang dilakukan pada data difraksi sinar-x tersebut dapat diterima apabila kesesuaian nilai-nilai parameter *Figures-of-Merit* (*FoM*) telah tercapai, yaitu nilai *R-profile* (R_p), *R-weighted profile* (R_{wp}), *R-expected* (R_{exp}) kurang dari 20% dan nilai *GoF* kurang dari 4% seperti pada Tabel 1. Selain itu, tingkat kesesuaian antara pola difraksi terukur dan pola difraksi terhitung dikatakan cukup baik

apabila tidak terjadi fluktuasi yang signifikan pada plot selisih antara pola difraksi data terukur dan terhitung sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 2.

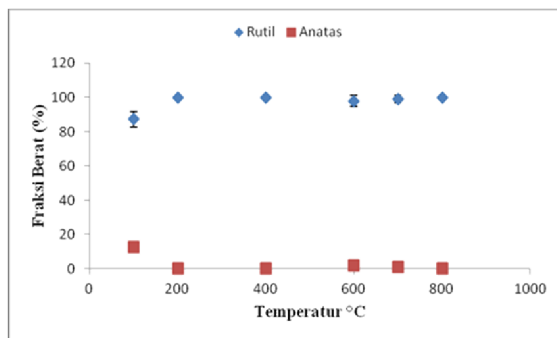
Tabel 1 Hasil luaran *Figures-of-Merits* (*FoM*) sampel-sampel serbuk titanium dioksida

Temperatur	FoM			
	GoF	Rp (%)	Rwp (%)	Rexp (%)
Pengeringan	1,69	14,62	18,54	14,28
200°C	1,73	16,36	22,3	16,98
400°C	1,70	17,09	22,21	17,04
600°C	1,46	16,45	25,09	20,75
700°C	1,28	15,78	23,52	20,75
800°C	1,34	14,45	23,44	20,28



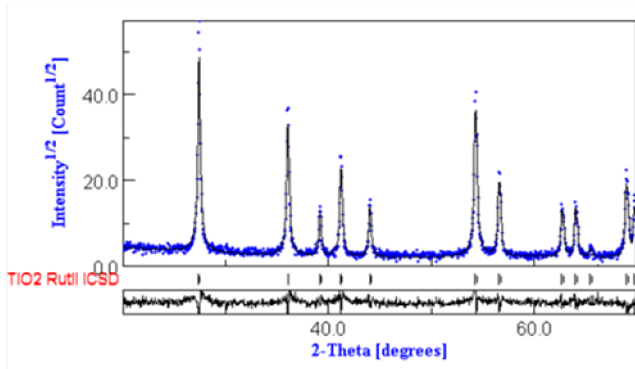
Gambar 2 Hasil penghalusan menggunakan perangkat lunak *Rietica* serbuk TiO $_2$ pada kalsinasi 800°C.

Dari keluaran *Rietica* diperoleh hasil yang dapat dilihat secara langsung berupa fraksi berat relatif dari kedua fasa tersebut yang ditunjukkan pada Gambar 3. Berdasarkan gambar tersebut diketahui fraksi berat relatif fasa anatase dan fasa rutil adalah sebesar 13% dan 87% pada temperatur pengeringan, yang kemudian pada temperatur kalsinasi 200 dan 400°C fraksi berat relatif fasa rutil adalah 100%, yang kemudian pada temperatur kalsinasi 600 dan 700°C terdapat fasa anatase dengan komposisi 2% dan 1% hingga pada temperatur kalsinasi 800°C terbentuk fasa rutil seluruhnya yaitu 100%. Hal ini menandakan bahwa transformasi fasa terjadi adanya pengaruh penambahan temperatur kalsinasi dan sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Widhayani (2011) yang membuat serbuk titanium dioksida menggunakan metode kopresipitasi.



Gambar 3 Grafik fraksi berat relatif fasa sampel TiO₂

Penghalusan parameter terhadap hasil pola difraksi sinar-x pada perangkat lunak MAUD dapat diterima apabila memenuhi nilai kesesuaian yaitu apabila nilai $\sigma < 2\%$ menurut Kisi[6], yang ditampilkan pada Tabel 2. Selain nilai $\sigma < 2\%$ hasil penghalusan juga ditandai dengan tidak adanya nilai fluktuatif pada plot selisih yang signifikan antara pola difraksi terhitung dengan pola difraksi terukur yang seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4, sedangkan hasil estimasi ukuran kristal yang diperoleh, ditampilkan pada Tabel 3.



Gambar 4 Plot hasil penghalusan MAUD sampel TiP10 setelah kalsinasi pada temperatur 800°C.

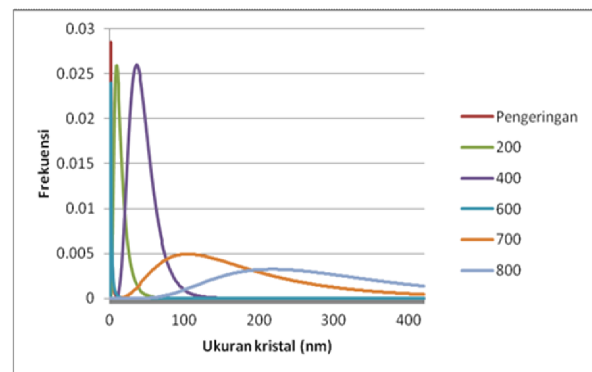
Tabel 2 Nilai *Figure of Merits* (FoM) hasil penghalusan menggunakan perangkat lunak MAUD

Temperatur	FoM				
	Sig	Rw (%)	Rwnb (%)	Rb (%)	Rexp (%)
Pengeringan	1,21	17,26	15,21	13,58	14,28
200°C	1,31	22,33	25,87	17,34	17,01
400°C	1,21	20,64	24,04	15,38	17,07
600°C	1,14	23,11	23,82	15,87	20,34
700°C	1,17	23,28	25,30	14,35	19,90
800°C	1,19	24,35	31,08	16,10	20,46

Tabel 3 Estimasi ukuran kristal sampel-sampel serbuk TiO₂ hasil penghalusan menggunakan perangkat lunak MAUD

Serbuk	Temperatur	Ukuran Kristal	
		Rutil (nm)	Anatas* (nm)
TiNP	Pengeringan	9 (1)	100(951)
	200°C	6 (0)	
	400°C	11(0)	
	600°C	22(1)	98 (202)
	700°C	96 (32)	114(61)
	800°C	264(0)	

* Ukuran kristal anatas dengan kandungan rendah (intensitas puncak difraksi rendah) tidak ditampilkan karena reliabilitas analisis menjadi tidak memadai.



Gambar 5 Grafik distribusi ukuran kristal sampel TiO₂

Dari hasil estimasi perhitungan ukuran kristal pada Tabel 3 menunjukkan rentang ukuran kristal serbuk titanium dioksida yang dihasilkan adalah dalam rentang antara 6 hingga 264 nm. Variasi ukuran terjadi akibat adanya perlakuan pemberian variasi temperatur kalsinasi yang menyebabkan ukuran kristal yang dihasilkan semakin bertambah besar seiring naiknya temperatur kalsinasi yang diberikan. Hasil yang sama juga ditunjukkan oleh penelitian yang dilakukan oleh Widhayani [7]. Tabel 3 memperlihatkan sampel pada temperatur pengeringan, ukuran kristal yang dihasilkan sebesar 9 nm. Sementara pada sampel yang dikalsinasi pada temperatur 800°C, ukuran kristal rutil 800°C, ukuran kristal rutil adalah sebesar 264 nm. Hasil luaran dari penghalusan yang telah dilakukan menggunakan perangkat lunak MAUD dapat dilihat secara langsung melalui distribusi ukuran kristal yang dilihat pada Gambar 5.

Gambar 5 memperlihatkan grafik distribusi ukuran kristal anatas dan kristal rutil dengan variasi suhu kalsinasi. Distribusi ukuran kristal terlihat kehomogenan distribusi kristal terlihat pada sampel temperatur pengeringan hingga sampel kalsinasi 400°C. Setelah itu, tampak bahwa dengan peningkatan temperatur kalsinasi menyebabkan ukuran kristal

fasa anatas dan rutil semakin membesar dan menyebabkan distribusi ukuran kristal semakin tidak homogen.

IV. KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan:

1. Sintesis titanium dioksida dengan metode logam-terlarut asam telah berhasil dilakukan dan menghasilkan dua fasa titanium dioksida yaitu anatas dan rutil.
2. Fasa rutil terbentuk dengan fraksi berat relatif sebesar 100% pada temperatur kalsinasi 800°C.
3. Ukuran kristal anatas dan rutil yang didapatkan adalah ada pada rentang 6-264 nm.
4. Pembuatan fasa rutil paling efektif menggunakan metode logam terlarut asam adalah dengan kalsinasi 200°C dan waktu tahan 1jam, didapatkan ukuran kristalnya 6 nm.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada chairatul umamah yang telah membantu penulis dalam analisis *rietveld* dan rekan-rekan sesama laborandi laboratorium Fisika Material di jurusan Fisika ITS

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Othner, Kirk. 1983. Encyclopedia of Chemical Technology Third Edition Vol 23. John Willey and Son; New York.
- [2] Carrato, V. 2011. Synthesis of TiO₂ rutile nanoparticles by PLA in Solution. Departement of Chemistry, University of Genova. Italia
- [3] Pratapa, S., (2004). *Bahan Kuliah Difraksi Sinar-X*. Jurusan FMIPA ITS.Surabaya
- [4] Sutrisno. (2006). *Analisis Kuantitatif untk Campuran Corundum dan Periclas dengan Efek Mikroabsorsi*. Jurusan Fisika. Surabaya, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. S2.
- [5] Ghamsari, S., Radiman, S., Hamid, M.A.A., Mahsyid, S., Rahmani, S., (2013). Room temperature synthesis of highly crystalline TiO₂ nanoparticles. *Materials Letters* 92, 287–290.
- [6] L. Lutteroti. *MAUD: Material Analysis using Diffraction*. 2006 [cited 2009, 5 March 2009]; Available from: <http://www.ing.unitn.it/~maud>.
- [7] Widhayani, Dyah Ayu Agustin. 2010. Sintesis Titanium Dioksida (TiO₂) dengan metode kopresipitasi dari serbuk Titanium terlarut dalam HCl. Jurusan Fisika, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.