

Pengaruh Variasi pH dan Temperatur Sintering terhadap Nilai Sensitivitas Material TiO₂ Sebagai Sensor Gas CO

Ika Silviana Widiyanti, dan Hariyati Purwaningsih,

Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

e-mail: hariyati@mat-eng.its.ac.id

Abstrak—Telah dilakukan berbagai macam pengupayaan untuk mengoptimalkan potensi Titanium dioksida (TiO₂) sebagai sensor gas, mengingat TiO₂ merupakan semikonduktor metal oksida. Pada penelitian ini digunakan TiO₂ dalam bentuk serbuk, dengan pelarutnya H₂SO₄ yang diencerkan dengan air distilasi sehingga terbentuk variasi pH 1, 3, dan 5. Metode sol-gel dilakukan dengan perendaman dan dilanjutkan stiring selama 2,5 jam, kecepatan 700 rpm, dan temperatur 200°C. Drying dilakukan selama 2 jam pada temperatur 350°C, selanjutnya serbuk dikompaksi pada tekanan 200 bar agar terbentuk pellet. Pelet kemudian disintering pada temperatur 700, 800, dan 900°C selama 1 jam. Karakterisasi material dilakukan dengan Scanning Electron Microscope (SEM) dan X-Ray Diffraction (XRD). Sedangkan untuk luas permukaan spesifik sampel TiO₂ diuji dengan BET Analyser. Morfologi TiO₂ yang dihasilkan dari proses sol-gel berbentuk bulat (spherical) dan memiliki fase stabil anatase. Nilai sensitivitas didapatkan dari pengujian pada temperatur operasi 100°C dan variasi volume gas CO 5L, 12,5L, 25L. Respon tercepat adalah material TiO₂ pH 3 yang disinter dengan temperatur 900°C, serta memiliki ukuran pori 50,83 nm.

Kata kunci: gas CO, metode sol-gel, nilai sensitivitas, pH, sintering, titanium dioksida (TiO₂).

I. PENDAHULUAN

Aplikasi semikonduktor metal oksida (MO_x) sebagai sensor gas tidak lagi terbatas hanya untuk peringatan adanya gas ledak saja. Pengembangan sensor gas untuk diaplikasikan lebih baik mulai dipertimbangkan, salah satunya adalah untuk pendeteksi gas polutan. Sensor dari semikonduktor metal oksida lebih dikenal karena responnya yang cepat.

Titanium dioksida (TiO₂) adalah salah satu contoh dari metal oksida (MO_x) yang bersifat tidak toksik, memiliki stabilitas termal cukup tinggi dan kemampuannya dapat digunakan berulang kali tanpa kehilangan aktivitas katalitiknya [1]. Titanium dioksida banyak diaplikasikan sebagai sensor gas untuk mendeteksi dan mengukur gas CO dan H₂. Metode pembuatan sensor metal oksida dengan sintesis kimia dan berbentuk tidak beraturan diterapkan hampir seluruhnya pada struktur nano sensor metal oksida. Metode sol-gel merupakan salah satu pilihan dari beberapa metode disebabkan karena keunggulannya dalam proses, seperti waktu pelaksanaannya lebih

singkat, temperatur yang digunakan lebih rendah, dapat menghasilkan serbuk metal oksida dengan ukuran nano partikel dan dapat menghasilkan karakteristik yang lebih baik dari pada proses metalurgi serbuk [2].

Untuk aplikasi penginderaan gas, selektivitas gas, sensitivitas, dan daya tahan adalah sifat yang sangat penting. Untuk memperbaiki sifat-sifat tersebut, pengontrolan struktur mikro dengan mempersiapkan lapisan tipis nanostruktur dan mesopori yang memiliki luas permukaan tinggi dikenal lebih efektif, karena jumlah gas molekul yang berinteraksi dengan semikonduktor dapat dinaikkan dengan cara ini [3]. Selain itu, penelitian tentang variasi pH terhadap fase dan ukuran kristal material keramik TiO₂ yang bertujuan membentuk fase anatase TiO₂ dan memperkecil ukuran kristal sehingga terjadi penambahan *defect* [4]. Adanya *defect* menyebabkan ketidakseimbangan elektron, jika ada elektron yang mengalir maka ada arus listrik mengalir dengan arah sebaliknya. Hal inilah yang membuat material keramik TiO₂ semikonduktor menjadi material konduktor, karena dapat mengalirkan elektron [5].

Penelitian ini akan membahas mengenai material keramik TiO₂ yang dibuat dengan metode sol-gel dan divariasikan pHnya. Metode ini menggunakan pelarut H₂SO₄. Kemudian diuji sensitivitasnya sebelum dan sesudah dipapar dengan gas CO sebanyak 5L, 12,5L dan 25L pada temperatur 100C.

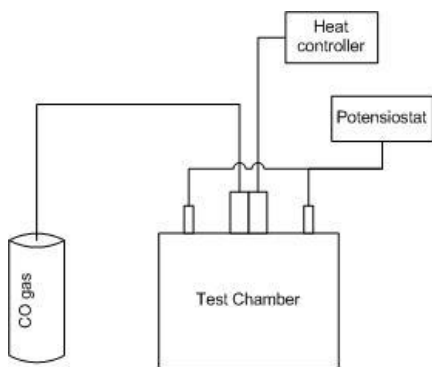
II. METODOLOGI PENELITIAN

Proses pembentukan sol gel dimulai dengan merendam 4 gram serbuk TiO₂ di dalam 24 mL larutan H₂SO₄ yang diencerkan dengan akuades hingga terbentuk variasi pH 1,3, dan 5. Serbuk TiO₂ kemudian direndam dalam larutan H₂SO₄ encer ini selama 4 hari. Setelah 4 hari, sampel dengan variasi pH, diaduk dengan *magnetic stirrer* pada temperatur 200°C selama 2,5 jam dengan kecepatan 700 rpm. Hasil dari proses ini berbentuk gel. Gel kemudian dicuci dengan air suling/akuades sehingga pHnya menjadi 7.

Proses *drying* dilakukan pada temperatur 350°C selama 2 jam. Kemudian digerus agar gumpalan dapat menjadi halus seperti serbuk. Serbuk tersebut kemudian diuji SEM dan XRD agar dapat diketahui perubahan struktur kristal setelah proses *stirring*.

Setelah digerus, serbuk dikompaksi dengan tekanan 20 MPa (200 bar) dan ditahan selama 10 menit. Proses kompaksi dilakukan sebanyak tiga kali sehingga pelet yang terbentuk adalah 3 buah dari masing-masing spesimen. Pelet berbentuk padatan seperti sekeping uang logam dengan diameter 14 mm dan tebal 2-3 mm. Pelet hasil kompaksi mudah pecah karena tidak ada ikatan antar butir. Sehingga perlu dilakukan *sintering* agar mendapatkan energi untuk membentuk ikatan antar butir karena memberikan kesempatan butir berdifusi. *Sintering* dilakukan dengan meletakkan pelet pada cawan keramik dan memanaskannya di dalam *furnace* pada temperatur 700, 800, dan 900°C selama 1 jam. Setelah dingin, spesimen dikeluarkan dari *furnace* dan diuji karakterisasi SEM, XRD, dan BET *Surface Analysis*.

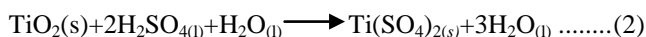
Pengujian sensitivitas dilakukan dengan memasukkan spesimen ke *test chamber*. Sebelum pengukuran dimulai, *test chamber* diisi dengan spesimen dan dipanaskan sampai temperatur 100°C untuk mengukur resistansi udara (R_0). Setelahnya gas CO dimasukkan dengan variasi volume gas yaitu 5L, 12,5L, dan 25L ke dalam *test chamber*. *Test chamber* dengan temperatur 100°C yang berisikan spesimen kemudian diukur resistansi setelah dipapar dengan gas CO (Rg). Rangkaian pengukuran sensitivitas dapat dilihat pada **Gambar 1**.



Gambar 1. Skema pengukuran sensitivitas

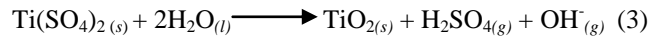
III. HASIL DAN DISKUSI

Penelitian ini menggunakan zat pelarut H_2SO_4 yang kemudian diencerkan dengan menggunakan aquades sehingga terbentuk variasi pH 1, 3, dan 5. Komposisi zat terlarut dan zat pelarut yang didapatkan dari hasil percobaan yaitu 4 gram TiO_2 dan 24 mL H_2SO_4 sesuai dengan persamaan reaksi (1). Kemudian larutan didiamkan selama 4 hari. Pada tahap ini spesimen mengalami proses hidrolisis oleh air yang ditunjukkan oleh persamaan reaksi (2). Tahap selanjutnya adalah proses *stiring* dengan menggunakan *hot plate stirrer* dengan kecepatan 700 RPM dan temperatur operasi 200°C selama 2,5 jam. Proses *stiring* menyebabkan zat pelarut menguap (tidak seluruhnya) dan meninggalkan $Ti(SO_4)_2$ yang menggumpal.



Pada proses *stiring* terjadi reaksi kondensasi dan menghasilkan gel berwarna putih. Reaksi kondensasi adalah terjadinya perpanjangan ikatan atau jaringan dan membentuk larutan yang homogen. Hasil dari reaksi kondensasi ini akan dihasilkan produk berupa penguapan zat pelarut dan pembentukan gel.

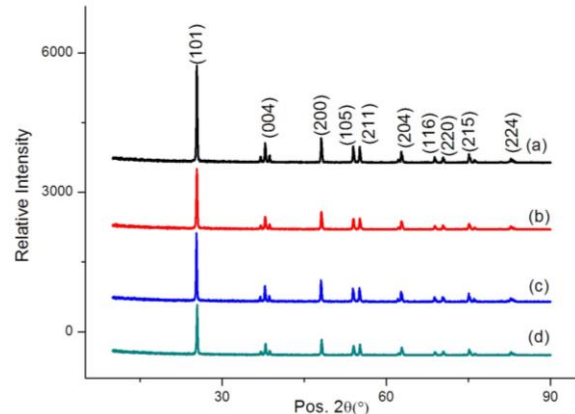
Setelah terbentuk gel, spesimen tetap belum dapat diuji karakterisasi. Sehingga kemudian dilakukan pencucian terhadap gel tersebut dengan menggunakan akuades untuk menetralkan pH gel agar dapat *didrying* (persamaan reaksi 3).



Kemudian dilakukan *drying* pada temperatur 350°C selama 2 jam untuk menghilangkan kandungan air sesuai dengan penelitian Choi, dkk [6]. Proses *drying* dilakukan selama 2 jam, material yang dihasilkan adalah serbuk yang kering dan berwarna putih. Produk lalu digerus dengan mortar dan pestle untuk mendapatkan serbuk yang halus.

Serbuk dikompaksi dengan tekanan 200 bar dan ditahan selama 10 menit. Hasil yang didapatkan dari proses kompaksi berupa pellet. Pellet-pellet yang dihasilkan masih tetap mudah retak/pecah. Sehingga harus dilakukan proses *sintering* dengan 3 variasi temperatur yaitu 700°C, 800°C, 900°C dan waktu tahan 1 jam. Perlakuan sintering ini diharapkan dapat membentuk ikatan antar partikel yang lebih padat, tetapi tidak membuat pelet kehilangan porositas sepenuhnya mengingat aplikasinya sebagai sensor.

A. Hasil Pengujian XRD



Gambar 2. Hasil pengujian XRD serbuk TiO_2 (a) raw material, (b) pH 1, (c) pH 3, dan (d) pH 5

Hasil pengujian XRD titanium dioksida murni (TiO_2 raw material) pada gambar 2 menyatakan bahwa spesimen memiliki fase tunggal anatase sesuai dengan nomor PDF 00-021-1272. Serta memiliki struktur kristal tetragonal dan rumus kimia titanium oksida (TiO_2). Begitu pula dengan ketiga variasi pH lainnya, memiliki fase tunggal anatase sesuai dengan nomor PDF 00-021-1272. Sehingga secara otomatis juga memiliki struktur kristal berbentuk tetragonal sama seperti titanium dioksida murni (*raw material*).

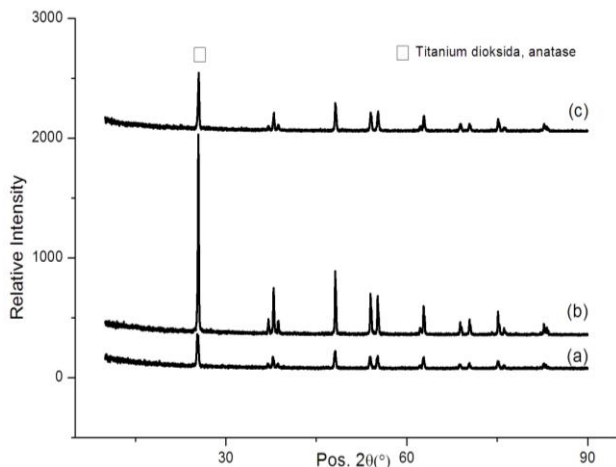
Grafik hasil pengujian XRD setelah sintering dapat dilihat pada gambar 3. Nilai B adalah lebar setengah puncak (FWHM)

dalam radian. D adalah crystal size dalam nm, λ adalah panjang gelombang yang digunakan dalam uji XRD yaitu 1,54056 Å, dan θ adalah posisi sudut terbentuknya puncak, serta ϵ nilai microstrain. Persamaan (6) adalah rumus Debye Scharrer untuk perhitungan ukuran kristal yang terbentuk pada sample.

$$B \text{ (radian)} = \sqrt{fwhm^2 \cos^2 \theta - fwhm^2 Si} \dots\dots\dots (4)$$

$$B \text{ (radian)} = 4\epsilon \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \dots\dots\dots (5)$$

$$D \text{ (Å)} = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \dots\dots\dots (6)$$



Gambar 3 Hasil pengujian XRD serbuk TiO2 variasi temperatur sintering 900°C dengan variasi pH (a) 1, (b) 3, dan (c) 5

Tabel 1. Analisa hasil XRD TiO2 variasi temperatur sintering 900°C

Variasi	Fase	2θ	FWHM	B	D	ε
				(rad)	(nm)	(10 ⁻³)
pH 1	anatase	25,26	0,244	0,001900	74,9438	2,12
pH 3	anatase	25,29	0,167	0,001090	130,8367	1,21
pH 5	anatase	25,44	0,201	0,004004	97,7404	1,61

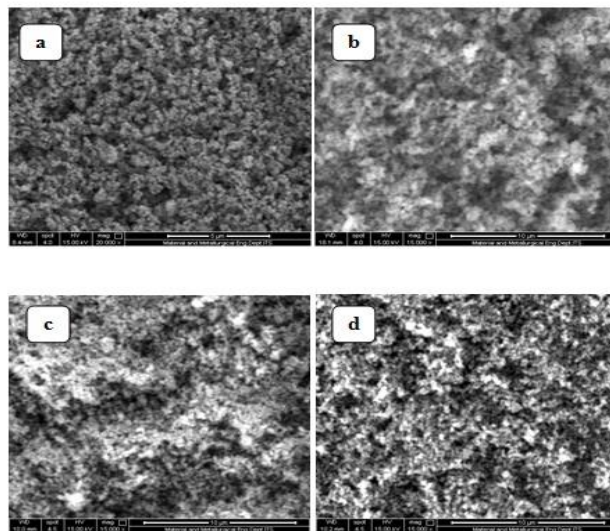
Serbuk dengan variasi pH 1, pH 3, dan pH 5 dengan temperatur sintering 900°C memiliki fase tunggal anatase dengan struktur kristal tetragonal, rumus kimianya TiO₂ dengan nomor PDF 00-021-1272. Tidak ada perbedaan signifikan yang ditemukan dari hasil karakterisasi fasa pada ketiga variasi pH ini. Hasil pencocokan dengan kartu PDF 00-021-1272 terbukti benar setelah parameter kisi untuk semua sampel dihitung menggunakan program CellCalc Ver. 1.51, di mana semua sample memiliki struktur kristal tetragonal ($a=b \neq c$). Namun spesimen hasil sintering dengan temperatur 900°C mengalami pengecilan ukuran kristal.

B. Hasil Pengujian SEM

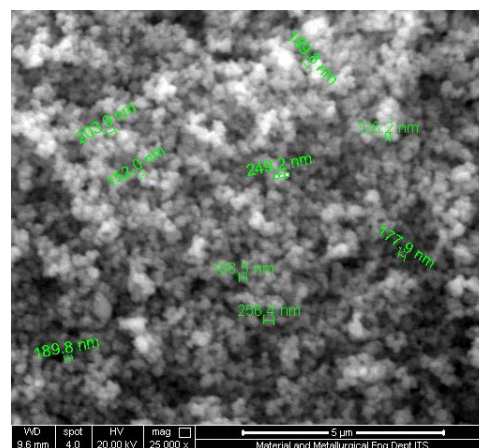
Pengamatan morfologi graphene dilakukan dengan pengujian SEM. Instrumen SEM yang digunakan adalah Inspect S50. Morfologi yang ditemukan adalah partikel berbetuk *spherical* (bulat/bola). Namun ukuran butir yang diidentifikasi tidak valid dikarenakan kecenderungan serbuk TiO₂ untuk membentuk gumpalan (aglomerasi). Kecenderungan aglomerasi serbuk TiO₂ tampak pada

keempat sample yang ditunjukkan oleh **Gambar 4**.

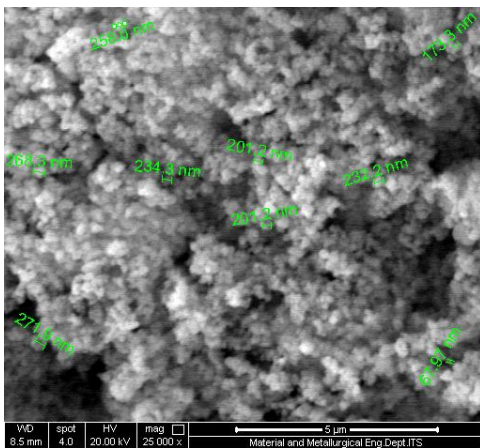
Setelahnya TiO₂ dengan variasi pH 1, pH 3, dan pH 5 diberi perlakuan pemanasan (*sintering*) dengan menggunakan temperatur 900°C. Hasil SEM perlakuan *sintering* ditunjukkan oleh **Gambar 5**, **Gambar 6**, dan **Gambar 7**. Tidak ada perbedaan signifikan kecuali ukuran partikel yang terbentuk dari masing-masing variasi pH ketika disinter dengan temperatur 900°C tersebut.



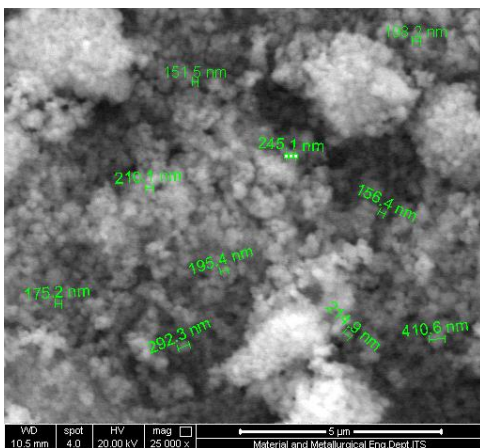
Gambar 4. Serbuk TiO₂ (a) raw material dan setelah drying (b)pH 1, (c)pH 3, (d)pH 5 perbesaran 15000x



Gambar 5. Hasil SEM serbuk TiO₂ variasi pH 1 dengan temperatur sintering 900°C perbesaran 25000x



Gambar 6. Hasil SEM serbuk TiO₂ variasi pH 3 dengan temperatur sintering 900°C perbesaran 25000x



Gambar 7. Hasil SEM serbuk TiO₂ variasi pH 5 dengan temperatur sintering 900°C perbesaran 25000x

Tabel 2. Hasil pengukuran *grain size* SEM dengan temperatur sintering 900°C

Variasi pH	Range ukuran partikel (nm)
1	157,5 – 279,8
3	249,5 – 336,2
5	169,6 – 237,2

Dari ketiga variasi pH yang disinter dengan temperatur 900°C, terlihat pada keempat gambar hasil SEM bahwa penggunaan temperatur sintering 900°C menghasilkan ukuran partikel >150 nanometer. Namun dari ketiga variasi pH didapatkan bahwa variasi pH 3 memiliki ukuran partikel yang paling besar daripada variasi pH 1 dan pH 5. Sedangkan sebaran dan ukuran partikel yang lebih baik dihasilkan oleh TiO₂ variasi pH 1. Besarnya ukuran partikel disebabkan oleh kenaikan variasi temperatur sintering. Sehingga dapat dikatakan bahwa TiO₂ variasi pH 1 dan dengan digunakan temperatur 900°C sebagai temperatur tertinggi maka pH 1 bertindak sebagai elektrolit dan mencegah pertumbuhan butir dan/atau penggumpalan partikel [4]. Sedangkan karena TiO₂ variasi pH 3 memiliki ukuran partikel yang paling besar artinya

pH 3 tidak dapat bertindak sebagai elektrolit untuk mencegah pertumbuhan butir pada partikel serbuk TiO₂.

C. Hasil Pengujian BET

Pengujian BET digunakan untuk menganalisa luas permukaan spesifik (SSA) dan distribusi serta ukuran pori serbuk TiO₂ setelah sintering yang dihasilkan dari metode sol-gel. Hasil pengujian BET dapat dilihat pada Tabel 3.

Berdasarkan hasil uji BET tersebut diketahui bahwa pH berpengaruh pada luas permukaan aktif material. Hal ini dikarenakan semakin banyak partikel yang berikatan pada temperatur yang lebih tinggi sehingga berakibat pada berkurangnya luas permukaan aktif. Namun dalam penelitian ini diketahui bahwa terdapat spesimen yang memiliki luas permukaan aktif terbesar yaitu TiO₂ pH 3 dan temperatur sintering 900°C. Luas permukaan aktif mempengaruhi nilai sensitivitas sensor TiO₂. Semakin besar luas permukaan aktif artinya semakin banyak luasan yang mampu mengabsorpsi molekul gas CO. Pori yang teridentifikasi adalah pori pada partikel serbuk TiO₂. Sehingga partikel TiO₂ dengan ukuran yang hampir sama besar belum pasti memiliki ukuran pori yang hampir sama juga. Berdasarkan hasil pengujian BET *surface analysis* didapatkan hasil dan TiO₂ pH 3 dan temperatur sintering 900°C memiliki ukuran pori rata-rata 45,20 nanometer dan 50,83 nanometer yang artinya kedua spesimen ini memiliki pori berukuran mesopori (2-50 nm) dan makropori (>50 nm).

Tabel 3. Hasil pengujian BET serbuk TiO₂

Spesimen (pH;Tsinter)	Luas permukaan aktif SSA (m ² /g)	Ukuran pori Dv(r) nm
1;900	0,345	2,90
3;900	9,022	50,83
5;900	8,006	1,54

D. Hasil Pengujian Sensitivitas

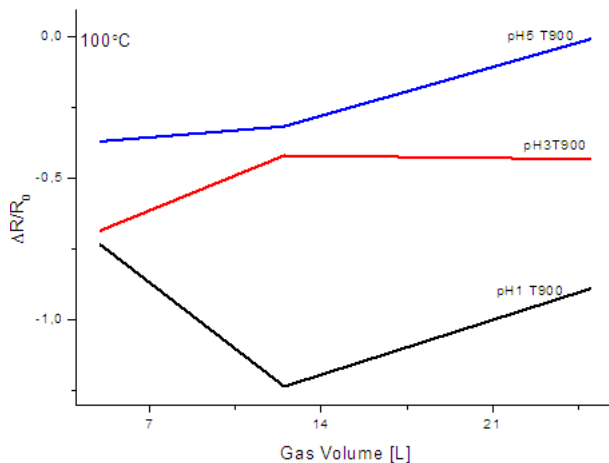
Tegangan sebesar 1,5 volt tersebut diberikan selama 60 detik sehingga dapat diketahui perubahan resistansi yang terjadi pada spesimen. Perubahan resistansi ini yang digunakan untuk menentukan nilai sensitivitas pellet TiO₂. Pengujian ini menggunakan temperatur operasi sensor 100°C dan variasi volume gas CO yaitu 5 L, 12,5 L, dan 25 L. Sebelum terpapar gas CO, spesimen diukur terlebih dahulu resistansi awalnya. Kemudian mengukur resistansi setelah dipapar dengan gas CO 5 L, 12,5 L, dan 25 L. Nilai resistivitas sensor dapat dihitung menggunakan persamaan (7).

$$S = \frac{\Delta R}{R_n} \times 100\% = \frac{|R_n - R_g|}{R_n} \times 100\% \dots\dots(7)$$

Hasil pengujian sensitivitas sensor yang ditunjukkan oleh gambar 8 menjelaskan bahwa kenaikan nilai sensitivitas di setiap penambahan gas CO dapat ditemukan pada pellet TiO₂ pH 5 dan temperatur sintering 900°C. Pellet TiO₂ pH 1 dan temperatur sintering 900°C, nilai sensitivitasnya turun ketika dipapar gas CO sampai 12,5L dan kembali naik saat gas CO ditambah sampai 25L. Pellet TiO₂ pH 3 dan temperatur sintering 900°C mengalami kebalikannya, nilai sensitivitasnya

naik ketika dipapar gas CO 12,5 L dan turun setelah gas CO ditambah sampai 25 L.

Mekanisme sensor gas hampir mendekati mekanisme suatu material semikonduktor. Pada penelitian ini digunakan material TiO_2 dalam bentuk serbuk tanpa ada penambahan senyawa lain (tidak menggunakan doping). Sehingga TiO_2 di penelitian ini termasuk sebagai material semikonduktor intrinsik. Semikonduktor intrinsik terbentuk ketika perlakuan panas yang diberikan mengganggu elektron pada kulit terluar sehingga elektron tersebut akan lepas. Karena elektron terlepas maka terjadi kekosongan (hole) dan sebagaimana partikel yang dapat menghantarkan listrik hole ini dapat berpindah serta dianggap sebagai partikel yang bermuatan positif. Perpindahan hole menyebabkan gerakan elektron yang berlawanan. Berdasarkan hasil pengujian XRD, TiO_2 setelah disintering dengan tiga variasi temperatur berbeda tidak mengalami perubahan fase, struktur kristal, maupun rumus kimia. Sehingga mekanisme perpindahan elektron yang mungkin terjadi adalah melalui *defect* yang terbentuk karena ukuran kristal yang kecil. Ada dua macam *defect* yang mungkin terjadi pada TiO_2 murni, yaitu *Shockley defect* dan *Frenkel defect*. Shao, dkk. (2004) menjelaskan bahwa dengan berkurangnya ukuran kristal, akan banyak *defect* yang terbentuk di dalam material itu dalam hal ini adalah TiO_2 .



Gambar 8. Hasil pengujian sensitivitas pada temperatur operasi 100°C dengan variasi volume gas CO

Penambahan gas CO pada *test chamber* yang berisi O_2 mengakibatkan tekanan parsial O_2 (P_{O_2}) berkurang. Hal inilah yang terjadi pada TiO_2 pH 3 dan temperatur sintering 900°C, di dalam material TiO_2 yang merupakan semikonduktor jenis intrinsik terdapat vakansi kation (Ti^{4+}) dan vakansi anion (O^{2-}). Pada material TiO_2 pH 3 dan temperatur sintering 900°C, ketika *disinter* dengan temperatur yang tinggi akan menghasilkan banyak *defect* yang mana membuat material TiO_2 mengalami kehilangan kation maupun anion. Karena vakansi anion berbanding terbalik dengan tekanan parsial O_2 (P_{O_2}) maka dengan berkurangnya P_{O_2} vakansi/kehilangan anion O^{2-} akan bertambah. Vakansi anion juga berbanding lurus dengan temperatur. Sehingga dari hasil pengujian ini dapat

disimpulkan bahwa TiO_2 pH 3 yang *disinter* dengan temperatur 900°C memiliki respon yang bagus setelah dipapar dengan gas CO karena penggunaan temperatur *sintering* yang tinggi menghasilkan banyak *defect*, dalam hal ini adalah vakansi anion yang berbanding lurus dengan temperatur *sintering*.

IV. KESIMPULAN/RINGKASAN

Sintesis material TiO_2 dengan metode sol-gel yang divariasikan pH dapat menghasilkan struktur mikro berbentuk bulat kecil (*spherical*) dan fase anatase. Fase stabil anatase diperoleh ketika TiO_2 dengan variasi pH disinter dengan menggunakan temperatur 900°C selama 1 jam. Pada penelitian ini diperoleh TiO_2 yang dapat digunakan sebagai aplikasi sensor gas terbaik dengan variasi pH 3 dan temperatur sintering 900°C melalui pengujian sensitivitas pada temperatur operasi 100°C dan dengan variasi volume gas CO 5L, 12,5L, dan 25L.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] I. Fatimah. "Dispersi TiO_2 ke dalam SiO_2 Montmorillonit: Efek Jenis Prekursor". *Jurnal Penelitian Sainstek*. Vol. 14 No. 1 April 2009: 41-58.
- [2] S.Widodo. "Teknologi Sol Gel pada Pembuatan Nano Kristalin Metal Oksida untuk Aplikasi Sensor Gas". *Seminar Rekayasa Kimia dan Proses 2010*. Bandung: PPET – LIPI.
- [3] M.R. Mohammadi, D.J. Fray, and M.C. Cordero-Cabrera. "Sensor Performance of Nanostructured TiO_2 Thin Films Derived from Particulate Sol-Gel Route and Polymeric Fugitive Agents". *Journal Sensor & Actuators B* 124 (2007) 78-83.
- [4] A. Molea, V. Popescu, N.A. Rowson, and A.M. Dinescu. "Influence of pH on The Formulation of TiO_2 Nano-crystalline Powder with High Photocatalytic Activity". *Powder Technology* Vol. 253: 22-28.
- [5] D. Ratnasari. "Pengaruh Variasi Kecepatan Siring & Temperatur Sintering Terhadap Perubahan Struktur Mikro & Fase Material Sensor Gas TiO_2 ", belum dipublikasikan.
- [6] Y.J. Choi, Z. Seely, A. Bandyopahyay, S. Bose, and S.A. Akbar. "Aluminium-doped TiO_2 Nano-powder for Gas Sensor". *Journal Sensors and Actuators B* 124 (2007) 111-117