
Fabrikasi *Nanotubes* Titanium Dioksida (TiO_2) Menggunakan Metode Hidrotermal

Titanium Dioxide (TiO_2) Nanotubes Fabrication using Hydrothermal Method

Atik Setyani, Emas Agus Prastyo Wibowo

Jurusan Kimia Universitas Negeri Semarang, Semarang, 50229, Indonesia

Email: setyaniatikatric@gmail.com; emasagus@ymail.com

Received: Maret 2017; Revised: April 2017; Accepted: Mei 2017; Available Online: Mei 2017

Abstrak

Nanotubes mendapat perhatian yang sangat besar karena memiliki luas permukaan yang tinggi. Pada penelitian ini telah difabrikasi *nanotubes* TiO_2 melalui teknik hidrotermal dari sintesis nanopartikel TiO_2 dengan metode sol-gel. Katalis yang sudah disintesis kemudian di karakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk menentukan ukuran kristal dan kristalinitas. Ukuran kristal nanopartikel TiO_2 pada suhu kalsinasi 450°C adalah 13,78 nm. Kemudian dikarakterisasi dengan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) untuk melihat terbentuknya *nanotubes*. Karakterisasi *nanotubes* TiO_2 dengan TEM terlihat bahwa struktur *tubes* sudah mulai terbentuk walaupun pertumbuhan TNTs belum sempurna. Hal ini dapat dilihat dari struktur TNTs yang cenderung pendek dan belum begitu beraturan.

Kata kunci: hidrotermal, *nanotubes*, TiO_2

Abstract

Nanotubes received great attention because it has a high surface area. In this study, TiO_2 nanotubes fabricated via hydrothermal method from synthesis of TiO_2 nanoparticles via sol-gel method. Catalysts that have been synthesized later in the characterization by X-Ray Diffraction (XRD) to obtain the crystal size and crystallinity. Crystal size of TiO_2 nanoparticles at a temperature of 450°C is 13.78 nm. Then characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) to look at the formation of nanotubes. Characterization of TiO_2 nanotubes with TEM shows that the structure of the tubes had already been formed TNTs although the growth has not been perfect. It can be seen from the structure TNTs who tend to be short and yet so irregular.

Keywords: hydrothermal, *nanotubes*, TiO_2

DOI: <http://dx.doi.org/10.15408/jkv.v0i0.5036>

1. PENDAHULUAN

Nanoteknologi menjadi salah satu teknologi yang berkembang pesat dan berkontribusi besar pada perkembangan sains material termasuk dalam penanganan pencemaran air oleh limbah tekstil. Melalui nanoteknologi, manusia dapat membangun suatu objek dalam skala nanometer dengan cara menyusun atom demi atom. Secara

fundamental objek dalam skala nano memiliki sifat dan fungsi baru yang sama sekali berbeda dengan sifat dan fungsinya dalam ukuran yang lebih besar. Material nano banyak dikaji karena menunjukkan sifatnya yang unik (Xia *et al.*, 2003). Menurut hasil penelitian, material dengan ukuran nano memiliki sejumlah sifat kimia dan fisika yang lebih unggul dari material ukuran besar seperti mikro. Sifat tersebut dapat diubah melalui pengontrolan

ukuran material, pengaturan komposisi kimiawi, modifikasi permukaan, dan pengontrolan interaksi antar partikel. Suatu material nano akan memiliki sifat elektrik yang besar, *surface area* yang luas, sifat mekanik, optik dan kemagnetan yang lebih tinggi dibandingkan pada saat berukuran *bulk* (Filponi *et al.*, 2013).

Modifikasi morfologi nanomaterial merupakan salah satu cara yang dapat dilakukan untuk mengubah maupun meningkatkan aktivitas dari suatu nanomaterial, termasuk aktivitas fotokatalitiknya. Morfologi yang berbeda akan menghasilkan karakteristik yang berbeda pula. Perubahan sifat morfologi diharapkan akan meningkatkan efektivitas dan efisiensi fungsional dari nanomaterial. Penemuan *carbon nano tubes* (CNT) oleh ilmuwan Jepang Ijima, (1991) dengan berbagai variasi sifat yang menarik telah mendorong dilakukannya sintesis nanotubular dari bahan lainnya (Tenne, 1992). Material nanotubular memiliki geometri molekul dengan struktur 1D (satu dimensi) yang memungkinkan akan meningkatkan luas permukaan, porositas, sifat elektronik dan mobilitas yang tinggi. *Nanotubes* menjadi salah satu pilihan dalam melakukan berbagai macam modifikasi morfologi karena rasio luas permukaan terhadap volume yang sangat tinggi (Adachi *et al.*, 2004). *Nanotubes* dapat memberikan efek hamburan sehingga cahaya yang diserap menjadi tersebar dan bertambah banyak. Selain itu, struktur material 1D seperti halnya *nanotubes* dapat memberikan keunggulan dalam hal kecepatan transport elektron (Tan *et al.*, 2006). Law *et al.*, (2005) melaporkan bahwa koefisien kecepatan difusi elektron pada struktur nano 1D akan ratusan kali lebih besar dari difusivitas tertinggi yang pernah dilaporkan dari partikel nano TiO₂. Titanium dioksida merupakan salah satu fotokatalis yang aktivitasnya cukup tinggi (Brown *et al.*, 1992; Liu *et al.*, 2011; Aji *et al.*, 2016).

Titania *nanotubes* (TNTs) berhasil disintesis pertamakali oleh Kasuga *et al.*, (1998) yang kemudian dikenal dengan metode Kasuga. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa TNTs mengalami peningkatan performa dibandingkan dengan nanomaterial tanpa modifikasi morfologi. Porrás *et al.*, (2015) menyebutkan bahwa terdapat beberapa faktor yang berperan dalam sintesis dan fabrikasi nanomaterial salah satunya yaitu suhu

kalsinasi. Desong *et al.*, (2011) melakukan variasi suhu kalsinasi dan penggunaan suhu rendah yaitu 300 °C dalam sintesis sol gel untuk mengetahui fasa kristal yang terbentuk. Hsin *et al.*, (2007) melakukan penelitian terkait variasi suhu kalsinasi dalam proses fabrikasi TNTs terhadap morfologi dan luas permukaan material yang akan terbentuk.

Titanium *nanotubes* dengan struktur yang teratur, telah dihasilkan dengan berbagai metode antara lain pendeposisian ke dalam *nanoporous alumina template* (reaksi anodizing) (Qiu, 2007; Hoyer, 1996), reaksi sol-gel (Ou *et al.*, 2007), dan proses hidrotermal (Hoda, 2009; Kasuga, 2006). Penelitian ini menggunakan metode hidrotermal. Metode ini selain tidak membutuhkan *template*, juga memberikan dalam kemudahan mengontrol dengan menetapkan beberapa variabel seperti *precursor*, pH, temperatur reaksi, lama *aging*, tekanan uap air dan karakteristik pelarut serta cocok membuat struktur nanotubes dengan diameter yang lebih kecil, dinding yang tipis dan kristalinitas yang tinggi (Kasuga, 2006). Sebagaimana diketahui bahwa dimensi pada material struktur nano memiliki peranan yang penting dalam menentukan sifat dan karakteristiknya (Ferdiansyah, 2011).

2. METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat gelas (*pyrex*), pipet tetes, oven (Mettler), *magnetic stirrer* (IKAMAG), *hotplate*, *Furnace* (Barnstead Thermolyne 1400), corong, neraca analitik (*Tipe AB104 merek Mettler Toledo*), *Transmission Electron Microscopy* (TEM) SHIMADZU CTLA-4, dan *X-Ray Diffraction* (XRD) (Shimadzu).

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah TiPP (Titanium (IV) isopropoxide) kadar 97% (Sigma-Aldrich), NaOH (Merck), HCl (Merck), CH₃COOH (Merck), etanol 95%, HNO₃, aquades, Indikator Universal (Merck) dan kertas saring.

Preparasi Nano TiO₂

Preparasi nano TiO₂ dilakukan menggunakan metode sol-gel. Langkah awal dari sintesis ini dilakukan dengan mempersiapkan 30 mL TiPP dan 6 mL CH₃COOH yang dilarutkan kedalam 39 mL

etanol. Campuran tadi kemudian distirer sampai homogen. Sedangkan untuk larutan B terdiri dari 12 mL aquades yang ditambahkan kedalam 18 mL etanol dan 18 mL CH₃COOH. Sol yang terbentuk didiamkan selama 48 jam dilanjutkan dengan pengovenan pada suhu 100°C selama 36 jam. Serbuk yang terbentuk dikalsinasi selama 3 jam dengan suhu 450°C (Ashraf *et al.*, 2014).

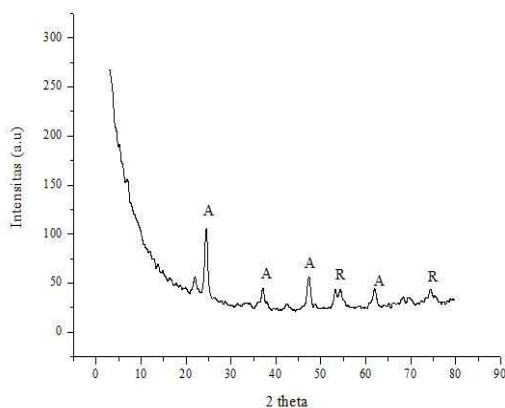
Preparasi Titania Nanotubes (TNTs)

Preparasi TNTs dilakukan melalui metode hidrotermal dengan prekursor awal nanopartikel TiO₂. Nanopartikel TiO₂ yang sudah dipersiapkan dilarutkan ke dalam NaOH 10 N pada suhu 140 °C dalam autoclave salam 24 jam. Presipitan yang terbentuk dicuci menggunakan aquades untuk menghilangkan sodium hidroksida, kemudian dilanjutkan dengan netralisasi sampai dengan pH 7 menggunakan HCl 0.1 M. Presipitan dikeringkan menggunakan oven selama 5 jam pada suhu 100 °C. serbuk yang didapatkan kemudian dikalsinasi selama 4 jam dengan variasi suhu pada suhu 600 °C (Ashraf *et al.*, 2014).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi dengan XRD

Nanopartikel TiO₂ di sintesis menggunakan metode sol-gel mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Desong *et al.*, (2011). Modifikasi yang dilakukan dari penelitian sebelumnya adalah waktu *aging* (72 jam) serta suhu kalsinasi (400 °C dan 450 °C). Nano TiO₂ yang diperoleh kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui ukuran partikel.

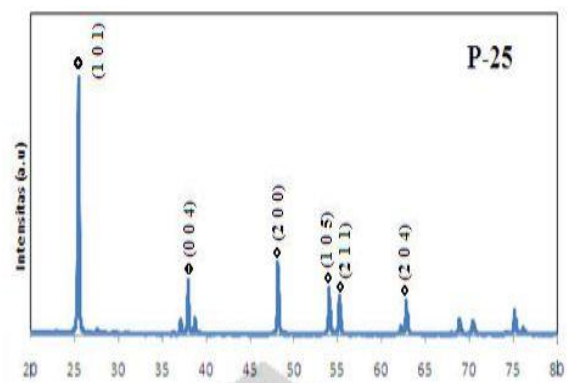


Gambar 1. Difraktogram sintesis nanopartikel TiO₂ suhu kalsinasi 450 °C

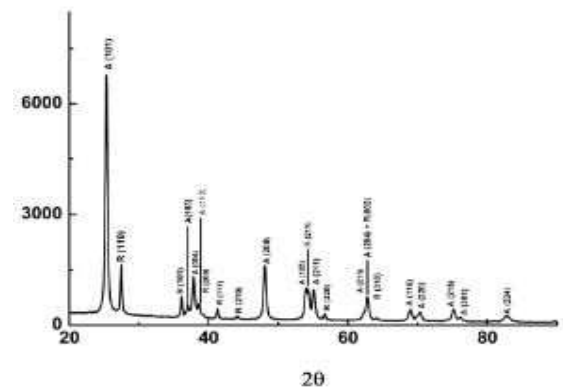
Perhitungan ukuran partikel dilakukan menggunakan persamaan *Debye-Scherer*.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{1}$$

Pada persamaan, λ merupakan panjang gelombang dari X-Ray (0,1540 nm), β merupakan FWHM (*full width at half maximum*), θ menunjukkan sudut difraksi dan D menunjukkan ukuran dari suatu partikel.



Gambar 2. Difraktogram sampel P-25 degussa (Adi, 2012).

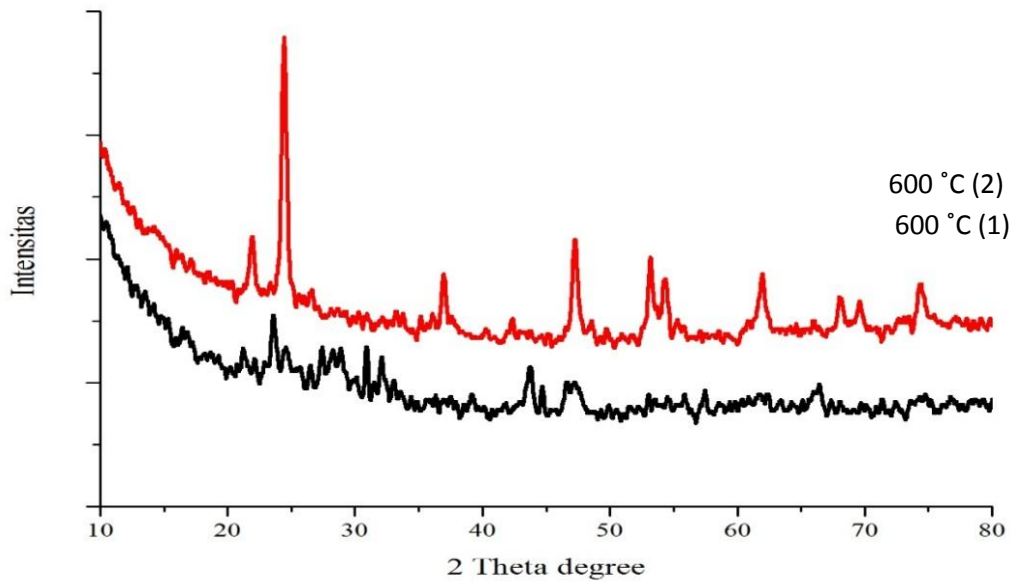


Gambar 3. Difraktogram sampel P- 25 degussa (Khan and Bashir, 2011).

Berdasarkan Gambar 2 dan 3 di atas terlihat pola hasil XRD dari material P25 Degussa beserta karakteristik puncak-puncak anatase dan Berdasarkan JCPDS *card* nomor 84-1286 menunjukkan difraktogram nanopartikel TiO₂ hasil sintesis pada gambar 1, sebagian besar merupakan fasa anatase. Hal ini terlihat dari nilai 2 teta yang diperoleh yaitu 24.45°; 47.29°; 53.18°; 61.64° untuk fasa anatase. Perhitungan ukuran partikel nano TiO₂ menggunakan persamaan *Debye- Scherer* disajikan pada tabel 1.

Tabel 1. Hasil perhitungan ukuran partikel nano TiO₂ dengan suhu kalsinasi 450 °C.

2θ	θ	cos θ	FWHM°	FWHM rad	β cos θ	Diameter Partikel (nm)
24.4591	12.2295	0.9773	0.6517	0.0113	0.011	12.6
47.2616	23.6308	0.91614	0.7433	0.01296	0.01187	11.67
53.18	26.59	0.8942	0.52	9.0711×10 ⁻³	8.1113×10 ⁻³	17.08
Rata-rata						13.78



Gambar 4. Difraktogram XRD TNTs sintesis ke dua dengan suhu kalsinasi 600 °C

Tabel 1 menunjukkan hasil perhitungan ukuran partikel nanopartikel TiO₂, dimana nanopartikel TiO₂ dengan suhu kalsinasi 450 °C memiliki ukuran lebih kecil yaitu 13.78 nm. Melalui perhitungan ukuran partikel dan analisa fasa material yang terbentuk menunjukkan bahwa suhu kalsinasi berpengaruh terhadap ukuran, kristalinitas dan fasa material TiO₂. Hal ini disebabkan karena pembentukan kristal pada fasa tertentu dipengaruhi oleh kondisi pemanasan dengan suhu tertentu. Pemanasan pada saat proses kalsinasi akan membantu proses penataan ikatan partikel yang akan terbentuk (Alivov *et al.*, 2009). Desong *et al.*, (2011) menjelaskan bahwa kalsinasi nano TiO₂ pada suhu 300 °C-500 °C akan menghasilkan fasa anatase, sedangkan kalsinasi pada suhu 600 °C atau 700 °C akan menyebabkan transformasi fasa anatase menjadi fasa rutil dan apabila kalsinasi dilakukan pada suhu 900 °C akan menghasilkan fasa brokit.

Hasil analisis dan perhitungan ukuran partikel menunjukkan bahwa nano TiO₂ dengan suhu kalsinasi 450 °C memiliki ukuran partikel kecil. Berdasarkan data JCPDS card no 84-1286 diketahui bahwa sebagian besar fasa kristal yang terbentuk didominasi oleh fasa anatase dan fase rutil belum terlihat dengan jelas. Untuk itulah dalam proses pembentukan TNTs digunakan nano TiO₂ pada suhu kalsinasi 450 °C yang memiliki ukuran partikel lebih kecil. TNTs disintesis menggunakan metode hidrotermal seperti yang dilakukan oleh Kasuga *et al.*, (2006) dan Ashraf *et al.*, (2014) dengan menitikberatkan pada pengkajian pengaruh suhu kalsinasi terhadap kristalinitas TNTs. Prekursor yang digunakan untuk sintesis TNTs adalah nano TiO₂ anatase 13.78 nm. Sintesis TNTs dilakukan dengan suhu kalsinasi 600 °C.

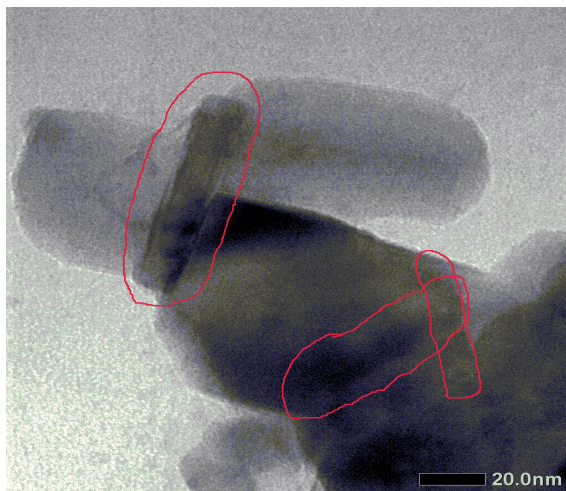
Sintesis kedua TNTs ditujukan untuk mendapatkan difraktogram XRD dengan fasa kristal yang lebih tertata dan peak yang lebih tajam. Sintesis dilakukan pada suhu kalsinasi

yang sama yaitu pada suhu 600 °C namun dengan perbandingan volume NaOH dengan jumlah nano TiO₂ yang berbeda dari sintesis pertama. Hal ini dilakukan berdasarkan acuan dari Poudel *et al.*, (2005) yang menjelaskan pengaruh fraksi pengisian autoklave berpengaruh terhadap besar tekanan yang akan menumbuhkan kristal menjadi bermorfologi *tubes*. Difraktogram TNTs dengan suhu 600 °C hasil sintesis ke dua ditunjukkan pada gambar 4.

Difraktogram XRD pada Gambar 4 terlihat bahwa kristalinitas yang terbentuk pada sintesis kedua dengan suhu kalsinasi 600 °C, lebih tinggi dari hasil sintesis pertama. Berdasarkan JCPDS Card no 84-1286 peak yang terbentuk dari difraktogram tersebut menunjukkan peak nano TiO₂ yaitu pada 2 theta 24.4591°; 37.0750°; 47.2616°; 53.18° merupakan fasa anatas dengan bidang 101, 004, 105, 200 dan 54.29°; 69.35° dengan bidang 211 dan 116 merupakan fasa rutil.

Karakterisasi dengan *Transmission Electron Microscopy (TEM)*

Karakterisasi morfologi TNTs yang terbentuk melalui sintesis dengan metode hidrotermal di analisis menggunakan *Transmission Electron Microscope*. Morfologi TNTs disajikan pada gambar 5.



Gambar 5. Morfologi TNTs dengan TEM

Pada Gambar 5 terlihat bahwa struktur *tubes* sudah mulai terbentuk walaupun pertumbuhan TNTs belum sempurna. Hal ini dapat dilihat dari struktur TNTs yang cenderung pendek dan belum begitu beraturan (Kolenko *et al.*, 2006). Hasil yang didapatkan

cukup berbeda dengan yang dilakukan oleh Ashraf *et al.*, (2014) walaupun langkah dan perbandingan senyawa kimia yang digunakan dalam penelitian ini seperti yang dilakukan oleh (Ashraf *et al.*, 2014). Pertumbuhan TNTs yang kurang maksimal kemungkinan besar disebabkan oleh pengaruh tekanan pada saat proses hidrotermal. Tekanan yang terbentuk pada saat proses hidrotermal selain dipengaruhi oleh suhu juga dipengaruhi oleh persentase pengisian autoclave. Menurut Poudel *et al.*, (2005) pengisian sebesar 84% dan 90% merupakan fraksi yang tepat untuk menghasilkan struktur *tubes*.

4. SIMPULAN

Ukuran kristal nanopartikel TiO₂ pada suhu kalsinasi 450 °C adalah 13.78 nm dan fabrikasi nanotube TiO₂ dilakukan dengan metode hidrotermal dengan suhu kalsinasi 600 °C. Karakterisasi nanotube TiO₂ dengan TEM terlihat bahwa struktur *tubes* sudah mulai terbentuk walaupun pertumbuhan TNTs belum sempurna. Hal ini dapat dilihat dari struktur TNTs yang cenderung pendek dan belum begitu beraturan.

DAFTAR PUSTAKA

- Adachi M, Murata Y, Takao J, Jiu J, Sukamoto M, Wang F. 2004. Highly efficient dye-sensitized solar cells with a titania thin-film electrode composed of a network structure of single-crystal-like-TiO₂ nanowire made by the “oriented arachment” mechanism. *Journal of the American Chemical Society*. 126(45): 14943-14949.
- Aji NR, Wibowo EAP, Ujiningtyas R, Wirasti H, Widiarti N. 2016. Sintesis komposit TiO₂-bentonit dan aplikasinya untuk penurunan BOD dan COD Air Embung UNNES. *Jurnal Kimia VALENSI: Jurnal Penelitian dan Pengembangan Ilmu Kimia*. 2(2): 114-119.
- Alivov Y, Fan YZ. 2009. A TiO₂ nanostructure transformation: from ordered nanotubes to nanoparticles. *Journal of Nanotechnology*. 20(40): 405610.
- Ashraf M, El-Fattah, MA, Dardir MM. 2014. Synthesis and characterization of titanium oxide nanotubes and its performance in epoxy nanocomposite

- coating. *Journal of Progress in Organic Coatings*. 78: 83-89.
- Brown GN, Birks JW, Koval. 1992. Development and characterization of titanium-dioxide based semiconductors photoelectrochemical detector. *Analysis Chemistry*. 64(4): 427-434.
- Desong W, Xiao L, Luo Q, Xiao L, Duan Y. 2011. Highly efficient visible light TiO₂ photocatalyst prepared by sol-gel method at temperatures lower than 300 °C. *Journal of Hazardous Materials*. 192(1): 150-159.
- Ferdiansyah A. 2011. Fabrikasi Nanotubes TiO₂ dengan Tingkat Nanokristalinitas Tinggi untuk Aplikasi Sel Surya Tersensitifkasi Zat Pewarna Melalui Teknik Hidrotermal. [Skripsi]. Depok (ID): Universitas Indonesia.
- Fujhisima A, Zhang X. 2005. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C.R Chimie*. 9(5-6): 750-760.
- Filponi L, Sutherland D. 2013. Nanotechnologies: Principles, Applications and Hands-on Activities. In *Handbook of Research and Innovation Industrials and Technoogies*. European Commision. B-1049 Brussels.
- Gratzel M, O'Regan B. 1991. A low – cost. high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Journal of Nature*. 353: 737-740.
- Hoyer O. 1996. *Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array*. *Langmuir*. 12(6): 1411-1413.
- Hsin HO, Shang LL. 2007. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application.: Taipe. *Separation and Purification Technology*. 58:179-191.
- Kasuga T. 2006. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Journal of Thin Solid Films*. 496(1): 141-145.
- Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T & Nihara K. 1998. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*. 14(12): 3160-3163.
- Kolen'ko YV, Kirill A, Kovnir AI, Gavrilov AV, Garshev JF, Oleg L, Lebedev, Bulat R, Churagolov GVT, Masahiro Y. 2006. Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B*. 110(9): 4030-4038.
- Law M. 2005. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Journal of Nat Mater*. 4(6): 455-459.
- Liu X, Liu Z, Jian Z, Xin Y, Dandan L, Si C, Wei C. 2011. Characteristics of N-doped TiO₂ Nanotube Arrays by N-plasma for visible Light driven photocatalysis. [Thesis]. College of Chemical Engineering, Sichuan University, China.
- Ou H, Lo SL. 2007. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*. 58(1): 179-191.
- Porras A, Teran T, Becerra OV, Yoshida MM, Villabos MR, Guaderma MG, Martinez JAA. 2015. Low-Temperature Synthesis and Characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*. 647: 627-636.
- Poudel B, Wang WZ, Dames C, Huang JY, Kunwar S, Wang, DZ, Banerjee D, Cgen G, Ren ZF. 2005. Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires. *Journal of Nanotechnology*. 16(9): 1935-1940.
- Qiu J. 2007. Fabrication and characterization of TiO₂ nanotube arrays having nanopores in their wall by double template assisted sol gel. *Nanotechnology*. 18(29):1-5.
- Sekino T. 2010. Synthesis and applicatios of titanium oxide nanotubes. *Journal of Inorganic and Metallic Nanotubular Materials*. 117: 17-32.
- Tan B, Wu Y. 2006. Dye-sensitized solar cells based on anatase tio₂ nanoparticle/nanowire composites. *The Journal of Physical Chemistry B*. 110 (32): 15932-15938.
- Tenne L, Margulis M, Genut G. 1992. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Letters to Nature*. 360: 444-446.

Xia PY, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, Yin Y, Kim F, Yan H. 2003 One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization,

and applications. *Journal of Advanced Materials*. 15(5): 353-389.